

QUANTENEFFIZIENZ UND
LANGZEITSTABILITÄT
MONOCHROMER ORGANISCHER
LEUCHTDIODEN

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
DOKTOR RERUM NATURALIUM

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt der
Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden

von
Dipl. Phys. Rico Meerheim

Geboren am 21.4.1976 in Freital

Dresden 2009

1. Gutachter: Prof. Dr. Karl Leo
2. Gutachter: Prof. Dr. Klaus Meerholz

Eingereicht am: 2. April 2009

Verteidigt am: 9. September 2009

INHALTSVERZEICHNIS

PUBLIKATIONEN	7
1 EINLEITUNG UND MOTIVATION	11
2 ORGANISCHE HALBLEITER	16
2.1 Organischer Molekülaufbau	16
2.2 Exzitonenerzeugung	19
2.3 Lumineszenz	22
2.4 Ladungstransport amorpher organischer Schichten	27
2.5 Wirkungsprinzip organischer Leuchtdioden	31
2.6 Wichtige Parameter organischer Leuchtdioden	37
3 MATERIALIEN UND EXPERIMENTE	44
3.1 Substanzen	44
3.2 Probenstruktur und Präparation	55
3.3 Charakterisierung der OLEDs	57
4 INTERNE QUANTENEFFIZIENZ	66
4.1 Faktoren der internen Quanteneffizienz	66
4.2 Farbstoffreinheit und Rekombinationseffizienz	69
4.3 Ladungsbalance in Ir(piq) ₃ -OLEDs	70
4.4 Ladungsbalance in Ir(MDQ) ₂ (acac)-OLEDs	74
4.5 Rückblick	81
5 EXTERNE QUANTENEFFIZIENZ	83
5.1 Der Auskopplungsfaktor ξ	83
5.2 RGB-OLEDs mit verstärkten Mikrokavitäten	84
5.3 Implementierung von Streuschichten	100
5.4 Resümee	112
6 LEBENSDAUER	114
6.1 Intrinsische Degradation	114
6.2 Lebensdauerbestimmung	117
6.3 Degradation orange-roter Ir(MDQ) ₂ (acac)-OLEDs	125
6.4 Lebensdauer blauer und grüner phosphoreszenter OLEDs	137

6.5	Ultrastabile rote Ir(piq) ₃ -OLEDs	140
6.6	Fazit	145
7	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	147
7.1	Zusammenfassung	147
7.2	Ausblick	150
A	MATHEMATISCHE ALGORITHMEN	153
A.1	Berechnung der Effizienzen	153
A.2	Extrapolationsmethoden der Degradation	160
	LITERATURVERZEICHNIS	163
	ABKÜRZUNGEN	182
	SUBSTANZEN	183
	SYMBOLE	184
	DANKSAGUNG	185

PUBLIKATIONEN

ARTIKEL

1. R. Meerheim, K. Walzer, M. Pfeiffer, and K. Leo, "Ultrastable and efficient red organic light emitting diodes with doped transport layers", *Appl. Phys. Lett.* **89**, 061111 (2006).
2. R. Meerheim, K. Walzer, and K. Leo, "OLED Lebensdauer Weltrekord", *Pressemitteilung* (2006).
3. R. Meerheim, S. Scholz, S. Olthof, G. Schwartz, S. Reineke, K. Walzer, and K. Leo, "Influence of charge balance and exciton distribution on efficiency and lifetime of phosphorescent OLEDs", *J. Appl. Phys.* **104**, 014510 (2008).
4. R. Meerheim, R. Nitsche, and K. Leo, "High-efficiency monochrome organic light emitting diodes employing enhanced microcavities", *Appl. Phys. Lett.* **93**, 043310 (2008).
5. R. Meerheim, and K. Leo, "OLED Energieeffizienz-Rekord", *Pressemitteilung* (2008).
6. K. Fehse, R. Meerheim, K. Walzer, and K. Leo, "Lifetime of organic light emitting diodes on polymer anodes", *Appl. Phys. Lett.* **93**, 083303 (2008).
7. S. Scholz, R. Meerheim, K. Walzer, and K. Leo, "Analysis of complete organic semiconductor devices by laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry", *Adv. Funct. Mater.* **18**, 2541 (2008).
8. R. Meerheim, B. Lüssem, and K. Leo, "Efficiency and Stability of p-i-n Type Organic Light Emitting Diodes for Display and Lighting Applications", *Proc. IEEE* **97**, 1606 (2009).
9. S. Olthof, R. Meerheim, and K. Leo, "Energy level alignment at the interfaces in a multilayer organic light-emitting diode structure", *Phys. Rev. B* **79**, 245308 (2009).

10. S. Scholz, R. Meerheim, B. Lüssem, and K. Leo, "Laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry: A predictive tool for the lifetime of organic light emitting devices", *Appl. Phys. Lett.* **94**, 043314 (2009).
11. S. Olthof, W. Tress, R. Meerheim, B. Lüssem, and K. Leo, "Photoelectron spectroscopy study of systematic varied doping concentrations in an organic semiconductor layer using a molecular p-dopant", *J. Appl. Phys.*, submitted (2009).

KONFERENZBEITRÄGE

1. R. Meerheim, K. Walzer, S. Reineke, M. Pfeiffer, and K. Leo, "Highly efficient and long-living red p-i-n bottom emission OLEDs based on triplet emitter systems", *DPG Frühjahrstagung, Verhandlungen SYOO 6.3* (2005).
2. P. Wellmann, M. Hofmann, O. Zeika, A. Werner, J. Birnstock, R. Meerheim, G. He, K. Walzer, M. Pfeiffer, and K. Leo, "High-efficiency p-i-n organic light-emitting diodes with long lifetime", *J. Soc. Inf. Disp.* **13(5)**, 393 (2005).
3. K. Walzer, Q. Huang, G. He, R. Meerheim, G. Schwartz, K. Fehse, M. Pfeiffer, and Karl Leo, "Highly Efficient Red, Green, Blue and White Emission from Small-Molecule Organic Light Emitting Diodes (OLEDs)", *MRS Spring Meeting, Book of Abstracts I10.9* (2005).
4. G. He, Q. Huang, R. Meerheim, K. Walzer, M. Pfeiffer, and K. Leo, "High-efficiency organic light-emitting diodes using a double-emission-layer structure", *ECME Conference, Book of Abstracts PI.52* (2005).
5. R. Meerheim, K. Walzer, M. Pfeiffer, and K. Leo, "Highly efficient and long-living red p-i-n bottom emission OLEDs based on triplet emitter systems", *DPG Frühjahrstagung, Verhandlungen CPP 23.33* (2006).
6. J. Drechsel, A. Petrich, M. Koch, S. Pfützner, R. Meerheim, S. Scholz, K. Walzer, M. Pfeiffer, and K. Leo, "Influence of Material Purification by Vacuum Sublimation on Organic Optoelectronic Device Performance", *SID Digest Tech. Papers* **37**, 1692 (2006).
7. R. Meerheim, K. Walzer, G. He, M. Pfeiffer, and K. Leo, "Highly efficient organic light emitting diodes (OLED) for displays and lighting", *Proc. SPIE* **6192**, 61920P (2006).

-
8. Q. Huang, R. Meerheim, K. Fehse, G. Schwartz, S. Reineke, K. Walzer, and K. Leo, "2nd Generation Organics: High Power Efficiency, Ultra Long Life, and Low-Cost OLED Devices", *SID Digest Tech. Papers XXXVIII*, 1282 (2007).
 9. R. Meerheim, K. Walzer, M. Pfeiffer, and K. Leo, "Ultrastable and efficient red organic light emitting diodes", *EOS Conference, Book of Abstracts*, 38 (2007).
 10. S. Olthof, R. Meerheim, K. Walzer, and K. Leo, "Measuring the energy level alignment at all interfaces in a complete OLED", *DPG Frühjahrstagung, Verhandlungen SYSA 1.3* (2008).
 11. R. Meerheim, S. Scholz, G. Schwartz, S. Reineke, S. Olthof, K. Walzer, and K. Leo, "Efficiency and lifetime enhancement of phosphorescent organic devices", *Proc. SPIE 6999*, 699917 (2008).
 12. S. Scholz, R. Meerheim, K. Walzer, and K. Leo, "Chemical degradation mechanisms of organic semiconductor devices", *Proc. SPIE 6999*, 69991B (2008).
 13. M. Furno, R. Nitsche, R. Meerheim, and K. Leo, "Optical Modelling of Small-Molecule Bottom-Emitting OLEDs", *F π 8 Conference, Book of Abstracts T-52* (2008).
 14. R. Meerheim, R. Nitsche, and K. Leo, "Enhanced outcoupled light emission from high-efficiency monochrome organic light emitting diodes employing microcavities", *ICEL-7 Conference, Book of Abstracts OR 1b-2*, 27 (2008).
 15. S. Olthof, R. Meerheim, and K. Leo, "Experimental determination of energy level alignment at all interfaces in a complete OLED structure", *ICEL-7 Conference, Book of Abstracts OR 3b-4*, 55 (2008).
 16. S. Scholz, R. Meerheim, and K. Leo, "Prediction of device lifetime from the knowledge of chemical degradation mechanisms in OLEDs", *ICEL-7 Conference, Book of Abstracts OR 8b-2*, 111 (2008).
 17. M. Furno, R. Nitsche, R. Meerheim, and K. Leo, "Optical Modelling of Small-Molecule Red and Green Organic Light Emitting Diodes", *Proc. OSC-08*, P020403 (2008).
 18. S. Scholz, R. Meerheim, B. Lüssem, and K. Leo, "Chemical Reaction Processes in Organic Light Emitting Devices", *SID Digest Tech. Papers 46.1* (2009).

19. M. Furno, R. Nitsche, R. Meerheim, B. Lüsse, and K. Leo, "Optical modelling of organic light emitting diodes", *DPG Frühjahrstagung, Verhandlungen* **DS 22.4** (2009).

1 EINLEITUNG UND MOTIVATION

Auf dem Weg zur Lösung der globalen Energiekrise durch zur Neige gehende Rohstoffe existieren einerseits Ansätze zur Energieerzeugung durch regenerative Energiemethoden sowie andererseits Ansätze zur Minderung des Energieverbrauchs. Einen wertvollen Beitrag zum zweiten Lösungsweg können hocheffiziente organische lichtemittierende Dioden leisten, welche sich für Display- und Beleuchtungsanwendungen eignen. Der Energieverbrauch für die Beleuchtung in Wohnanlagen der Europäischen Union erreichte 2004 (vor der EU-Erweiterung) einen Wert von 85 TWh, was 12% des Gesamtenergieverbrauchs der EU ausmacht [1]. Die Beleuchtung nimmt dabei nach Heizung und Kühlschränken den dritten Platz bezüglich des Energieverbrauchs ein. Ein Wechsel der Beleuchtungsanwendungen zu hocheffizienten und stabilen organischen Leuchtdioden birgt ein hohes Einsparungspotential von 16 (realistisch) bis 44 TWh/Jahr (ambitioniert) in sich. Diese Zahlen verdeutlichen ein sehr hohes Energieeinsparungspotential durch eine kleine Erhöhung der Effizienz der Beleuchtungsanlagen.

Im Jahr 1953 konnte zum ersten Mal die Elektrolumineszenz von kristallinen organischen Schichten durch Bernanose beobachtet werden [2]. Durch die geringe Effizienz dieser Bauteile erschien eine Verwertung kaum möglich. Das änderte sich jedoch im Jahre 1987 durch die Arbeiten von Tang und van Slyke, welche den Durchbruch auf diesem Forschungsgebiet darstellen [3]. Die auf einem Zweischichtsystem basierenden Leuchtelemente erreichten durch erhöhte Ladungsträgerinjektion eine Quanteneffizienz von ca. 1 % bei der für Displays relevanten Helligkeit von 100 cd/m².

Seitdem unterliegt die OLED-Technologie einer ständigen Weiterentwicklung. Durch Effizienz- und Lebensdauersteigerung existieren nunmehr die ersten Anwendungen in Passiv- und Aktiv-Matrix-Displays von mp3-Playern, Mobiltelefonen, Digitalkameras oder Autoradios. Gegenüber dem Flüssigkristalldisplay (LCD) existieren mehrere Vorteile: Die intrinsischen Schichtdicken der organischen Leuchtdioden von wenigen hundert Nanometern ermöglichen extrem flache und flexible Bildschirme. Durch die nahezu Lambertsche Abstrahlungscharakteristik wird die Bildgebung unabhängig vom Betrachtungswinkel. Durch Variation der Molekülstruktur lässt sich gegenwärtig eine große Anzahl verschiedener Emissionsspektren generieren, wodurch Leuchtdioden in nahezu allen Farben möglich sind. Neuartige und effizientere Farbstoff-Molekülspezies erreichen eine Konversion der elektrischen in Lichtenergie mit einer Effizienz

nahe 1. In Verbindung mit dem Verzicht auf eine Hintergrundbeleuchtung werden helle, kontrastreiche Bildschirme mit brillanter Farbwiedergabe und hoher Energieeffizienz ermöglicht. Auch auf dem Gebiet der weißen organischen Leuchtdioden (WOLED) zeigte die Vergangenheit eine große Weiterentwicklung seit der ersten weiß-emittierenden Struktur [4]. Diese haben das Potential, Glühlampen und Fluoreszenzlampen in naher Zukunft abzulösen. Des Weiteren zählen potentiell geringere Kosten in der Serienproduktion aufgrund des geringeren Materialverbrauchs sowie des einfacheren Strukturaufbaus zu den Vorteilen organischer Bauteile [5].

Die kritischen Parameter dieser organischen Leuchtelemente für die genannten Anwendungen sind vor allem die Quantenausbeute und die Lebensdauer. Die physikalische Untersuchung der Ursachen dieser Zusammenhänge sowie die Verbesserung der kritischen Eigenschaften monochromer OLEDs stellen den Hauptfokus dieser Arbeit dar. Dabei wurden vor allem die für Displayanwendungen und Multifarben-WOLEDs relevanten RGB-Leuchtdioden, also mit roten, grünen und blauen Emittlern betrachtet.

Es besteht ein prinzipieller Strukturunterschied im Aufbau der OLEDs. Während die sogenannten top-emittierenden Bauelemente das generierte Licht durch einen semitransparenten Deckkontakt abstrahlen, emittieren die Bottom-Dioden durch einen semitransparenten Grundkontakt und ein transparentes Substrat. Der jeweils andere Kontakt fungiert als hochreflektierender Spiegel, um die Rückstreuung mit zu nutzen. Als Standard für bottom-emittierende OLEDs, die in dieser Arbeit ausschließlich untersucht wurden, hat sich derzeit das semitransparente Indiumzinnoxid (ITO) als Grundkontakt, und Aluminium oder Silber als Deckkontakt durchgesetzt. Zwischen diesen Elektroden befinden sich die organischen intrinsischen Schichten.

Um eine möglichst hohe Lichtkonversion in den Bauelementen zu erreichen, ist eine maximale strahlende Rekombination der injizierten Ladungsträger notwendig. Dieser Umstand wurde 1998 entscheidend von der Forschergruppe von Forrest und Thompson durch die Entdeckung einer neuen Molekülspezies verändert [6]. Bei dieser neuen Spezies handelt es sich um phosphoreszent emittierende Moleküle, bei denen durch stärkere Spin-Bahn-Kopplung der normalerweise verbotene Übergang von Singulett- in Triplettexzitonzuständen des angeregten Moleküls zugelassen ist, und damit zumindest prinzipiell eine Strahlungskonversion von 100 % erreichbar wird. Des Weiteren verhindern die die Emissionsschicht umgebenden Blockerschichten das Abwandern in die angrenzenden Schichten und damit den Verlust von injizierten Ladungsträgern, wodurch ein deutlicher Effizienzanstieg verzeichnet werden kann.

Die elektrische Dotierung von Injektions- und Transportschichten, analog zur anorganischen Halbleitertechnologie, steigert weiterhin vor allem die Leistungseffizienz, da die Betriebsspannungen deutlich gesenkt werden [7, 8]. Die Ladungsbalance von Elektronen und Löchern innerhalb der Emissionsschicht

wirkt sich entscheidend auf die Bildung von Exzitonenzuständen der Emittermoleküle aus. Ein Ansatz zum Erreichen der geforderten Ambipolarität und die damit verbundene Effizienzsteigerung wurde 2002 durch Zhou *et al.* [9] durch Einsatz zweier emittierender Schichten mit gegensätzlicher Ladungsträgerbeweglichkeit eingeführt. Weiterhin lässt sich durch die Wahl der Substanzen, durch ihre teils stark unterschiedliche Lage der Transportniveaus, ein Ladungsausgleich erzeugen.

Trotz optimierter OLED-Strukturen mit maximaler Energiekonversion ist für den Betrachter aufgrund der optischen Eigenschaften des Aufbaus nur etwa $1/5$ des erzeugten Lichts sichtbar [10]. Diese Tatsache ist dem prinzipiellen Aufbau der bottom-emittierenden Struktur geschuldet, bei dem insbesondere zwei Verlustwege durch Totalreflexion an den optischen Grenzflächen existieren. Die sogenannten Organikmoden definieren den Lichtverlust innerhalb der organischen Schichten ($n \approx 1,8$), also zwischen der reflektierenden Kathode und dem Glassubstrat ($n = 1,5$). Durch den optischen Übergang vom Glassubstrat ($n = 1,5$) in Luft ($n = 1$) verbleibt weiteres Licht im Glas, welches als sogenannte Substratmoden bezeichnet wird. In der externen Auskopplung des Lichts in jenen Verlustpfaden findet sich demnach das Potential einer – zumindest theoretischen – Erhöhung der Quantenausbeute um bis zu 80 %. Die Lösungsansätze werden dabei durch ihre Wirkungsweise auf gefangenes Licht im Substrat oder in der Organik unterschieden. Durch auf das Substrat aufgebraute mikrostrukturierte Folien, beispielsweise mit einer Mikrolinsenanordnung [11], wird durch Streuung mehr Licht aus dem Substrat in externe Moden verwandelt. Solche Streuungskonzepte sind auf das in der Organik gefangene Licht übertragbar, indem die Fabrikation auf rauen Anoden stattfindet. Weiterhin kann eine Effizienzerhöhung durch Verstärkung der Mikrokavität zwischen beiden Elektroden erreicht werden.

Das für Anwendungen entscheidende Merkmal der OLED-Lebensdauer ist am stärksten durch die Stabilität der verwendeten Substanzen selbst bestimmt. Zum einen reagieren die Bauelemente sehr empfindlich auf Wasser und Sauerstoff aus der Umgebung [12], was allerdings durch eine entsprechend luftdichte Verkapselung mit zusätzlich eingelegten hydrophilem Material („Getter“) umgangen werden kann (ambienten Faktoren). Zum anderen existieren eine Reihe intrinsischer Degradationsfaktoren: Niedrige Glasübergangstemperaturen der verwendeten Substanzen führen zur morphologischen Instabilität der Moleküle bei der thermischen Abscheidung [13]. Des Weiteren verursachen Fremdmoleküle in den Materialien eine zusätzliche Degradation, was aber durch Sublimationsreinigung der Materialien verhindert werden kann [14]. Die Anzahl der möglichen Photozyklen eines Emittermoleküls bis zur Zerstörung ist je nach Farbstoff begrenzt. Dieser Faktor kann durch eine Senkung der Exzitonendichte positiv beeinflusst werden. Die Molekülstrukturen können unter dem Ladungstransport leiden und beispielsweise durch Dimerisierung sogenannte

”Trap-States” (Ladungsträgerfallen) bilden, was durch die Wahl entsprechend stabiler Materialien umgangen werden kann [15]. Weiterhin führt die bei der Ladungsträgerrekombination frei werdende Energie neben der Exzitonenerzeugung teilweise auch zur Dissoziation der Emittersubstanzen. Die Fragmente können mit Molekülen der angrenzenden Schichten nichtstrahlende Komplexe bilden, was ebenfalls durch die Wahl chemisch reaktionsträger Umgebungsmaterialien ausgeschlossen werden kann.

Die Auswirkungen der Ladungsbalance auf die Effizienz der OLED wurden in dieser Arbeit experimentell anhand phosphoreszenter OLEDs mit dotierten Transportschichten untersucht und werden in Kapitel 4 diskutiert. Die experimentelle Untersuchung der Lichtauskopplung bildet den Gegenstand des Kapitels 5. Es werden mehrere Ansätze und Lösungen zur erhöhten Umwandlung der in den Organik- und Substratmoden gefangenen Photonen in externes Licht vorgestellt. Das Kapitel 6 widmet sich der experimentellen Untersuchung der OLED-Lebensdauer. Insbesondere werden chemische Reaktionen der Moleküle betrachtet, welche entscheidend zur intrinsischen Degradation beitragen.

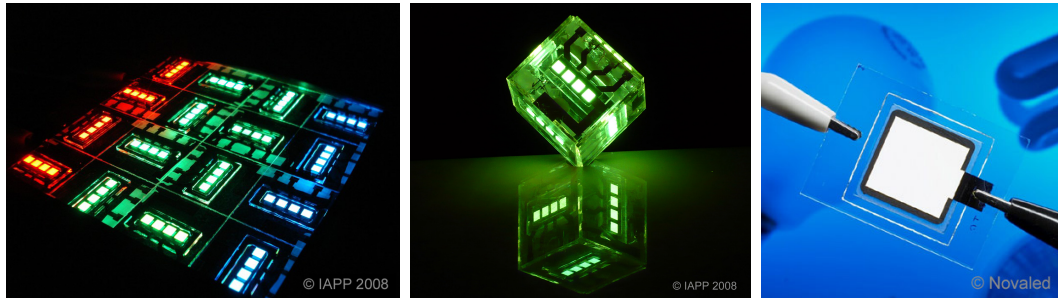


Abbildung 1.1: OLED-Wafer der drei Grundfarben Rot, Grün und Blau am IAPP (li.), der IAPP-OLED-Cube (mi.) und hocheffiziente weiße OLED der Novaled AG (re.).



Abbildung 1.2: Monochromes flexibles OLED-Display (li.) und Prototyp eines vollfarbigen OLED-Displays (re.).



Abbildung 1.3: Mögliche Beleuchtungsanwendungen weißer organischer Leuchtelemente.

2 ORGANISCHE HALBLEITER

Dieses Kapitel behandelt die grundlegenden Eigenschaften organischer Moleküle und Schichten, welche in organischen Leuchtdioden Verwendung finden. Insbesondere diskutiert werden dabei der Molekülaufbau, das Anregungs- und Relaxationsverhalten, sowie elektrische Transportmechanismen organischer Schichten. Im Weiteren wird das für die Entwicklung hocheffizienter OLEDs wichtige Konzept der elektrischen Dotierung vorgestellt, welches in der pin-OLED-Struktur resultiert, die ausschließlich in dieser Arbeit untersucht wurde. Im letzten Abschnitt wird auf anwendungsrelevante kritische Parameter der OLED näher eingegangen.

2.1 ORGANISCHER MOLEKÜLAUFBAU

Typische Basisbausteine der Moleküle, die in organischen Bauelementen Verwendung finden, sind Benzene. Die elektronische Struktur ist daher dieser Spezies sehr ähnlich. Die Energiezustände E^n eines solchen Moleküls ergeben sich aus den Eigenzuständen n der molekularen Wellenfunktionen ψ^n durch die stationäre, nichtrelativistische Schrödingergleichung

$$H\psi^n(\vec{r}) = E^n\psi^n(\vec{r}) \quad (2.1)$$

mit H als gesamter Hamilton-Operator. Da eine analytische Lösung dieses Vielteilchenproblems nicht möglich ist, werden in der sogenannten Born-Oppenheimer-Näherung die Elektronenzustände von den Atomkernzuständen getrennt betrachtet. Dieser Separationsansatz wird aufgrund der wesentlich kleineren Beweglichkeit der massiven Atomkerne möglich. Die Gesamtwellenfunktion ψ_t lässt sich demnach durch das Produkt aus elektronischen (ψ_e), vibronischen (ψ_v) und Rotationsanteilen (ψ_r)

$$\psi_t = \psi_e\psi_v\psi_r \quad (2.2)$$

darstellen. Der Beitrag der Rotation zur Gesamtenergie ist aufgrund der größeren Zeitskala vergleichsweise gering und kann deshalb vernachlässigt werden. Dennoch müssen zur Eigenwertberechnung des komplexen Problems weitere Vereinfachungen getroffen werden. Ein übliches Verfahren dafür, genannt

LCAO¹ [16], ist die Linearkombination der atomaren Wellenfunktionen ϕ_i und deren LCAO-Koeffizienten c_i

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_k c_{i,k} \phi_i(\vec{r}), \quad (2.3)$$

welche die Wellenfunktion $\psi_i(\vec{r})$ eines einzelnen Elektrons im Molekül darstellt und daher auch Molekülorbital (*MO*) genannt wird. Dabei werden allerdings interne Wechselwirkungen zwischen den Elektronen vernachlässigt, was im Allgemeinen dennoch eine gute Näherung ergibt.

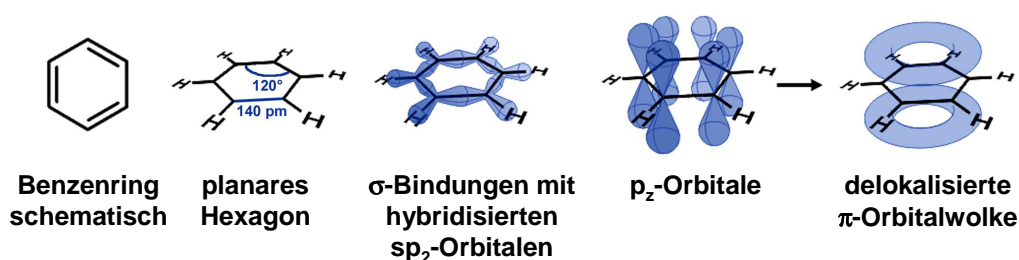


Abbildung 2.1: σ -Bindung und delokalisiertes π -Elektronensystem des Benzenrings [17].

Werden diese Verfahren nun auf das planare, zyklische Benzenmolekül angewandt, ergeben sich sp_2 -Hybridorbitale durch Überlagerung der s -, p_x - und p_y -Orbitale der Valenzelektronen der Kohlenstoffatome. Aus dem Überlapp der sp_2 -Orbitale wiederum resultieren eine σ -Bindung und eine σ^* -Antibindung in der x, y -Ebene, welche die chemischen Eigenschaften der Struktur bestimmt. Der Winkel zwischen den σ -Bindungen beträgt dabei jeweils 120° . Die in z -Richtung befindlichen p_z -Orbitale der Kohlenstoffvalenzelektronen bilden durch Überlapp ihrer Wellenfunktionen ein π -konjugiertes Elektronensystem, bestehend aus einem vollbesetzten bindenden π -Orbital, sowie einem unbesetzten antibindenden π^* -Orbital. Obwohl die π -Bindung nicht so stark ist wie die σ -Bindung, trägt sie dennoch zur Stabilisierung des Moleküls bei. Deshalb sind die Valenzelektronen dieser π -Orbitale über das gesamte Molekül verteilt (Abb. 2.1). Diese delokalisierten Elektronen bestimmen entscheidend die elektrischen und optischen Eigenschaften der Moleküle.

Da der Überlapp der p_z -Orbitale geringer ist als der der sp_2 -Orbitale, ist die Aufspaltung der σ/σ^* -Zustände größer als die der π/π^* -Zustände. Das π -Orbital entspricht deshalb dem höchsten besetzten Zustand und damit der Ionisierungsenergie des Moleküls, welcher auch als HOMO² bezeichnet wird. Das energetisch höhere π^* -Orbital entspricht folglich dem niedrigsten unbesetzten

¹Linear Combination of Atomic Orbitals

²Highest Occupied Molecular Orbital

Zustand, also der Elektronenaffinität des Moleküls und wird im Allgemeinen als LUMO³ bezeichnet. Der kleinstmögliche energetische Übergang bestimmt sich demnach durch einen $\pi \rightleftharpoons \pi^*$ Elektronentransfer.

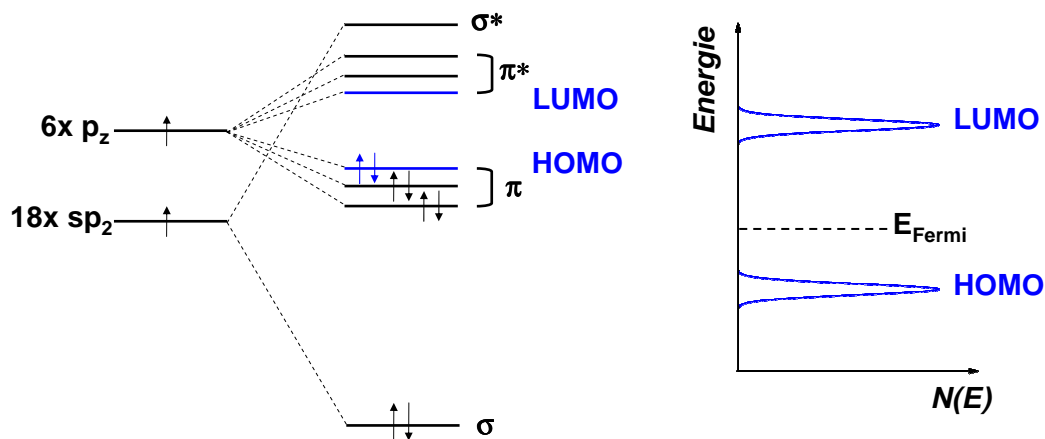


Abbildung 2.2: Konjugation der sp_2 -Hybriden und der p_z -Orbitale des Benzenmoleküls (li.) und Gaußverteilung der HOMO- und LUMO-Niveaus im Benzen-Ensemble (re.) [17].

Die Sättigung des π -konjugierten Systems schließt kovalente Bindungen zwischen benachbarten Molekülen aus. Nur eine schwache intermolekulare Wechselwirkung mittels der van-der-Waals-Bindung existiert. Im Molekül-Ensemble sind Elektronen deshalb eher am Molekül lokalisiert, im Gegensatz zu anorganischen Halbleitern. Daraus resultiert eine Isolation der Moleküle und eine geringe Aufspaltung der π/π^* -Orbitale, also energetisch relativ scharfe HOMO- und LUMO-Zustände in der Gasphase. Im Festkörper verringert sich die Ionisierungsenergie bzw. erhöht sich die Elektronenaffinität durch intermolekulare Polarisierungseffekte [18]. Die Polarisationsenergie P_i hängt vom Abstand $r_{i,k}$ zweier Moleküle i, k zueinander in Form von

$$P_i = \sum_{i \neq k} \frac{e^2 \alpha}{2r_{i,k}^4} \quad (2.4)$$

ab, welche im amorphen Festkörper statistischen Schwankungen unterliegt. Die Zustandsdichten $N(E)$ der HOMO- und LUMO-Niveaus im Molekül-Ensemble sind daher energetisch gaußförmig verschmiert [19] (Abb. 2.2).

Der energetische Abstand beider Niveaus (*Bandlücke*⁴) liegt typischerweise im Bereich von 2-4 eV und skaliert umgekehrt proportional mit der Anzahl

³Lowest Unoccupied Molecular Orbital

⁴engl.: Bandgap

der Benzenringe einer Benzenreihe (Abb. 2.3) [20]. Da die elektrischen und optischen Eigenschaften der Moleküle stark mit dem Betrag der Bandlücke variieren, können diese mit der Anzahl der Benzenringe im Molekül verändert werden.

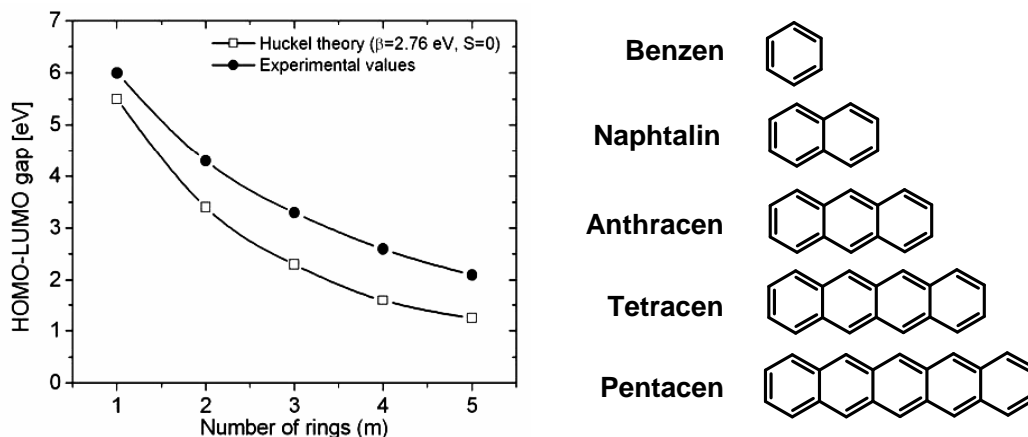


Abbildung 2.3: Skalierung der HOMO-LUMO-Bandlücke mit der Anzahl der Benzenringe im Molekül (Experiment vs. Hückeltheorie [20]).

2.2 EXZITONENERZEUGUNG

Die Elektronen des Moleküls bevölkern die energetischen Zustände paarweise nach dem Pauli-Prinzip. Dieses verlangt, dass zwei gleichartige Fermionen niemals denselben Quantenzustand besetzen. Zwei Elektronen können ihre Spins parallel oder antiparallel ausrichten, womit die zugehörigen Ortswellenfunktionen antisymmetrisch respektive symmetrisch sind.

Um ein organisches Molekül anzuregen, bedarf es einer äußeren Energiezufuhr, etwa durch Absorption eines Photons mit einer Energie im Bereich der Bandlücke. Durch den photonischen Energieübertrag wird ein Elektron aus dem π -Orbital in das energetisch höhere π^* -Orbital befördert. Die Coulomb-Abstoßung zum Partnerelektron verringert sich, woraus insgesamt eine elektrostatische Anziehung resultiert, welche auch mit einer Coulomb-Wechselwirkung zwischen dem π^* -Elektron und einer Lochstelle in π assoziiert werden kann. Das π^* -Elektron bildet nun zusammen mit dem in π zurückgebliebenen Partnerelektron ein sogenanntes Frenkel-Exziton. Im organischen Festkörper sind Frenkel-Exzitonen aufgrund der schwachen intermolekularen van-der-Waals-Wechselwirkung weiterhin stark auf einzelne Moleküle lokalisiert, weshalb auch

hier die Exzitonenbindungsenergien⁵ (typischerweise 0,3-1 eV) nicht vernachlässigt werden können. Im anorganischen Festkörper führen geringere Coulomb-Kräfte aufgrund der höheren Dielektrizitätskonstante zu größeren Ausdehnungen (4-10 nm) der sogenannten Mott-Wannier-Exzitonen, und damit zu geringen Bindungsenergien im Bereich von meV. Das LCAO-Verfahren vernachlässigt zum einen die Korrelationsenergie des Exzitons, zum anderen die Reorganisationsenergie der Elektronen bei Anregungen des Moleküls (*Koopmans-Theorem*). Für eine korrekte Beschreibung von Exzitonen muss daher das Ein-Elektronenmodell aus Abschnitt 2.1 im Folgenden ergänzt werden. Die Bindungsenergie enthält Beiträge aus der Coulomb-Wechselwirkung $C_{a,b}$ zwischen dem Elektron a aus dem π -Orbital und dem Elektron b aus dem π^* -Orbital

$$C_{a,b} = \iint \psi_a^*(\vec{r}_1)\psi_b^*(\vec{r}_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2, \quad (2.5)$$

und der Austausch-Wechselwirkung $A_{a,b}$ zwischen beiden

$$A_{a,b} = \iint \psi_a^*(\vec{r}_1)\psi_b^*(\vec{r}_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \psi_b(\vec{r}_1)\psi_a(\vec{r}_2) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2, \quad (2.6)$$

wodurch die Spinzustände der beiden Fermionen berücksichtigt werden [21]. Sie können entweder einen antisymmetrischen Singulettzustand ${}^0\chi_S$ mit entgegengesetztem Spin und symmetrischen Ortswellenfunktionen bilden

$${}^0\chi_S = \frac{1}{\sqrt{2}}[\uparrow(a)\downarrow(b) - \downarrow(a)\uparrow(b)], \quad (2.7)$$

oder einen symmetrischen Triplettzustand ${}^{1\dots 3}\chi_T$ gleichartigen Spins unter drei möglichen Konfigurationen und antisymmetrischen Ortswellenfunktionen

$${}^1\chi_T = \uparrow(a)\uparrow(b) \quad (2.8)$$

$${}^2\chi_T = \frac{1}{\sqrt{2}}[\uparrow(a)\downarrow(b) + \downarrow(a)\uparrow(b)] \quad (2.9)$$

$${}^3\chi_T = \downarrow(a)\downarrow(b). \quad (2.10)$$

Aufgrund des Pauli-Prinzips ist bei antisymmetrischen Ortswellenfunktionen die Wahrscheinlichkeit, beide Fermionen an derselben Stelle zu finden, gleich null. Die Fermionen des Triplets mit gleicher Spinausrichtung und antisymmetrischen Ortswellenfunktionen weichen also einander aus, was zu größeren Abständen zwischen beiden Teilchen führt. Damit entfällt das Austausch-Integral 2.6 für Triplets. Der größere Elektronenabstand hat eine geringere Coulomb-Abstoßung zur Folge, womit die Konstellation mit parallelen Spins

⁵beispielsweise bei Anthrazen ca. 1 eV

energetisch günstiger ist. Da zwei Elektronen im Singulettzustand mit symmetrischen Ortswellenfunktionen sich wesentlich näher kommen können, resultiert eine größere Coulomb-Abstoßung. Damit ist die Singulettbindungsenergie kleiner als die Triplettbindungsenergie. Ein Frenkel-Exziton hat demnach als Energie die Differenz aus LUMO- und HOMO-Energie $L_b - H_a$, abzüglich der Bindungsenergie, welche sich für Singuletts $S_{a,b}$ und Triplets $T_{a,b}$ wie folgt unterscheidet:

$$S_{a,b} = L_b - H_a - C_{a,b} + 2A_{a,b} \quad (2.11)$$

$$T_{a,b} = L_b - H_a - C_{a,b} . \quad (2.12)$$

Die Moleküle einer organischen Schicht können auch elektrisch angeregt werden, was ebenfalls zur Erzeugung von Frenkel-Exzitonen führt. Durch eine angelegte Spannung werden zusätzliche Ladungsträger von den Kontakten in die Schicht injiziert.

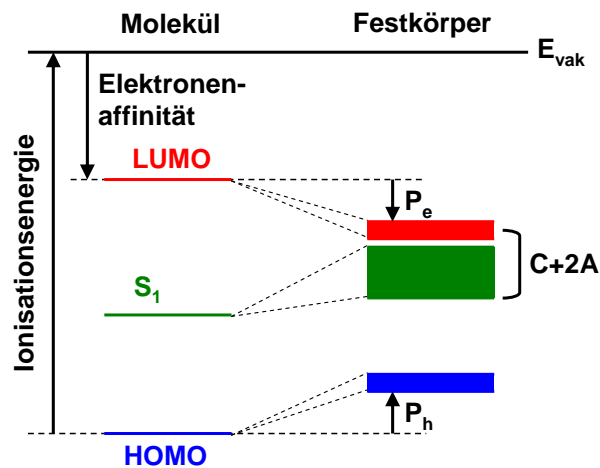


Abbildung 2.4: Die Transportniveaus (HOMO und LUMO) verringern sich im Festkörper durch die Polarisationsenergien $P_{e,h}$. Exzitonenniveaus liegen aufgrund der Bindungsenergie noch niedriger, wodurch die Exzitonenerzeugung durch Energietransfer ermöglicht wird [22].

Diese Löcher und Elektronen bewegen sich auf den HOMO- bzw. LUMO-Niveaus, also auf den π - und π^* -Orbitalen der Moleküle aufeinander zu. Dabei erfolgt eine Abschirmung der zusätzlichen Ladung durch entsprechende Ausrichtung der Ladungsdichten der Nachbarmoleküle, was zur Ausbildung von Polaronenzuständen⁶ führt. Durch die Polarisationsenergien $P_{e,h}$ nach Formel

⁶nach außen hin neutrale Quasiteilchenkomplexe

2.4 werden die Transportniveaus energetisch erniedrigt.

Beim Aufeinandertreffen zweier Polaronen entgegengesetzter Ladung auf einem Molekül wird dieses nach außen hin neutralisiert. Die elektrische Anregungsenergie wird in einen exzitonischen Zustand des Moleküls umgewandelt. Dieser Energietransfer wird ermöglicht, weil das Exziton aufgrund dessen Bindungsenergie nach den Formeln 2.11 und 2.12 eine geringere Energie als $L_e - H_h$ besitzt (Abb. 2.4). Im Festkörper bezeichnet man die („effektiven“⁷) HOMO- und LUMO-Niveaus als Transportniveaus, da sie zusätzlich injizierte, ungebundene Ladungsträger transportieren, im Gegensatz zu den Exzitonenniveaus der gebundenen Singulett- und Triplettzustände.

2.3 LUMINESZENZ

Bei photonischer oder elektrischer Anregung eines Moleküls geht dieses vom Ruhezustand α in den energiereicheren Zustand β mit den jeweiligen Gesamtwellenfunktionen $\psi_{\alpha,\beta}$ über, und kann danach strahlend in den Grundzustand relaxieren. Der strahlende Übergang bei photonischer Anregung wird dabei als *Photolumineszenz* (PL) bezeichnet. Aus einer elektrischen Anregung resultiert *Elektrolumineszenz* (EL) bei strahlenden Übergängen. Die quantentheoretische Beschreibung des Problems erfolgt dabei nach *Fermis Goldener Regel* durch die Übergangsrates $\Gamma_{\alpha,\beta}$ zwischen zwei Zuständen eines Quantensystems

$$\Gamma_{\alpha,\beta} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho |M_{\alpha,\beta}|^2, \quad (2.13)$$

welche proportional zur Übergangsmatrix $M_{\alpha,\beta}$ und der Energiedichte ρ des wechselwirkenden elektromagnetischen Feldes ist. Das Matrixelement $|M_{\alpha,\beta}|^2$ ergibt sich durch den Dipoloperator \hat{D} , da hier ein Modell zu Grunde liegt, welches die Übergänge als Strahlung elektrischer Dipole beschreibt. Daraus folgt:

$$\Gamma_{\alpha,\beta} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho |\langle \psi_\alpha | \hat{D} | \psi_\beta \rangle|^2. \quad (2.14)$$

FLUORESZENZ

Bei organischen Molekülen dominieren Übergänge der Elektronen auf energetisch höhere Niveaus die Bewegungen der massiveren und damit trägeren Atomkerne aufgrund höherer Übergangsrates ($\sim 10^{15} \text{ s}^{-1}$ zu $\sim 10^{13} \text{ s}^{-1}$). Dieser Zusammenhang wird in der Frank-Condon-Darstellung verdeutlicht (Abb. 2.5 a). Ein Elektron wird z.B. durch Absorption aus dem Grundzustand $S_0^{\nu=0}$ in

⁷exakt wäre $L_e - P_e$ und $H_h - P_h$

ein vibronisches Subniveau eines angeregten Singulettzustandes $S_i^{\nu=j}$ versetzt. Bei organischen Molekülen relaxieren Elektronen aus diesen $S_i^{\nu=j}$ -Zuständen durch sehr schnelle interne Übergänge (IC^8) auf den niedrigsten angeregten Zustand $S_1^{\nu=0}$ (*Kashas Regel*) [23]. Nach etwa 10^{-9} s relaxiert das Elektron dann zurück in ein vibronisches Subniveau des Grundzustandes $S_0^{\nu=j}$ unter Emission eines Photons. Dieser strahlende Übergang wird als *Fluoreszenz* bezeichnet. Aus diesem Anregungs- und Relaxationsverhalten der organischen Moleküle resultiert eine nahezu gespiegelte Symmetrie des Absorptions- und Emissionsspektrums (Abb. 2.5 b). Beide Spektren sind dabei aufgrund intramolekularer Reorganisation nach der Anregung leicht gegeneinander verschoben (*Stokes-Verschiebung*). In amorphen organischen Festkörpern fluktuiert die intermolekulare Wechselwirkung stärker als in einer Lösung, was zur Verschmelzung der einzelnen Schwingungsbanden zu einem breiten Spektrum führt.

PHOSPHORESZENZ

Bei photonischer Anregung werden aufgrund der Spinerhaltung nur Singulettexzitonen erzeugt. Bei elektrischer Anregung können hingegen auch Triplettzustände erzeugt werden, da die Spins der injizierten Elektronen und Löcher zufällig verteilt sind. Aufgrund der Spinstatistik aus den Beziehungen 2.7-2.10 beträgt dabei das Singulett-Triplett-Verhältnis 1 : 3. Da die Spins beider Partner-Elektronen eines Singulett schon antisymmetrisch ausgerichtet sind, ist kein sogenannter *Spin-Flip*⁹ für die Emission eines bosonischen Photons nötig. Da der Drehimpuls eine Erhaltungsgröße ist, sind Umkehrungen des Spins, also Übergänge zwischen Triplett- und Singulettzuständen, „spinverboten“. Damit wird die strahlende Rekombination der Triplett sehr unwahrscheinlich. Enthalten jedoch die Moleküle Atome mit schweren Kernen, sind Spin- und Elektronenzustand nicht mehr unabhängig voneinander. Dies wird durch eine starke Spin-Bahn-Kopplung der Elektronen verursacht. Hierbei muss nur noch der Gesamtdrehimpuls, der sich aus Spin und Bahndrehimpuls zusammensetzt, erhalten werden. Dadurch werden Spin-Umkehrungen, und damit systemwechselnde Übergänge (ISC^{10}) zwischen Triplett- und Singulettzuständen, wahrscheinlicher. Strahlende Relaxation von Triplettzuständen wird folglich ermöglicht, was als *Phosphoreszenz* bezeichnet wird. Wegen der notwendigen Umkehrung des Spins bei der phosphoreszenten Rekombination ist die Lebensdauer der Triplett mit ca. 10^{-6} s bei weitem größer als die der Singulett. Die Exzitonenzustände und Energietransfers sind schematisch im sogenannten Jablonski-Diagramm (Abb. 2.6) dargestellt.

⁸Internal Conversion

⁹Umkehrung des Spins

¹⁰Intersystem Crossing

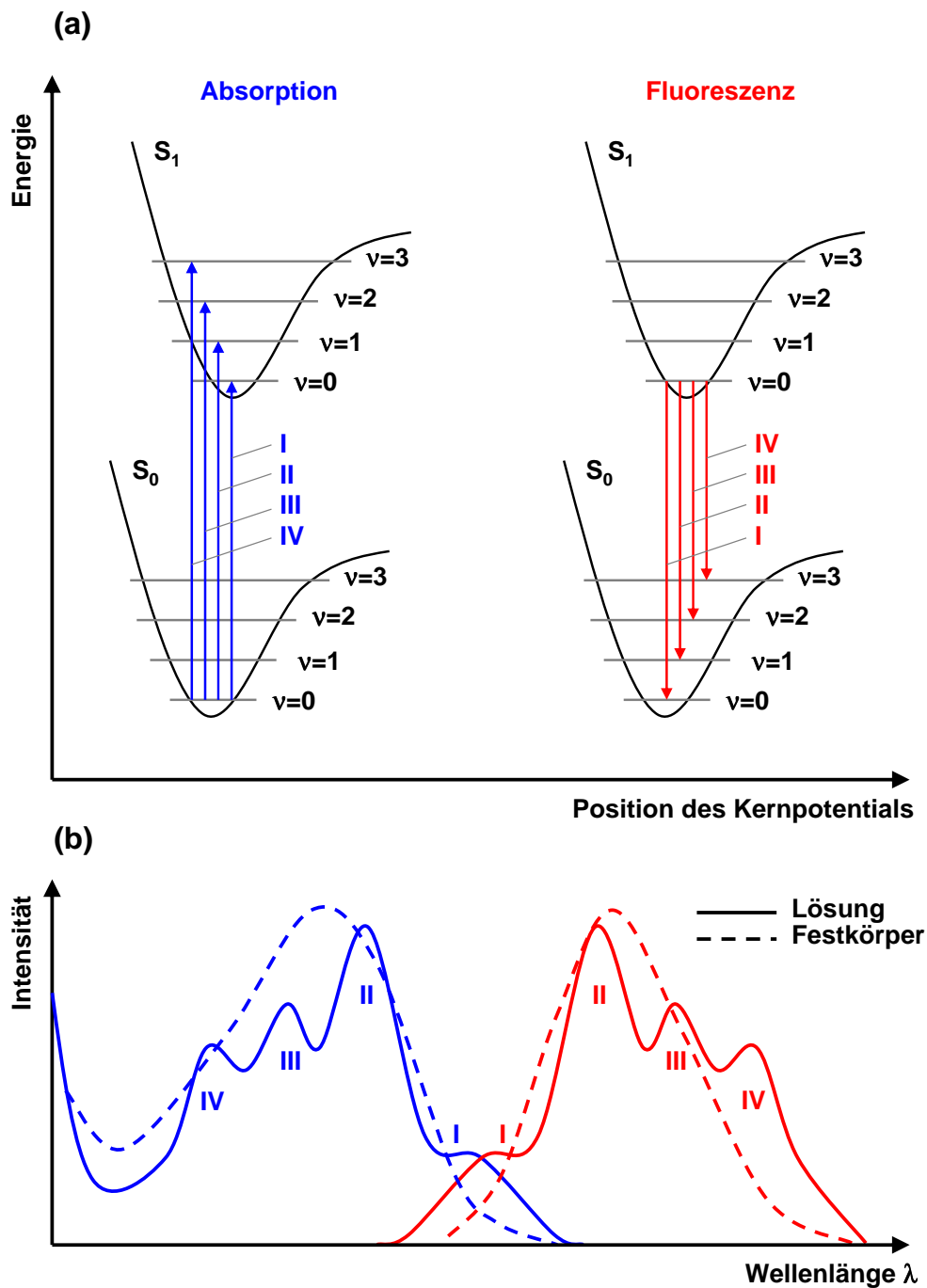


Abbildung 2.5: a) Frank-Condon-Diagramm zum Anregungs- und Relaxationsverhalten organischer Moleküle. b) Entstehung der Absorptions- und Emissionsspektren mit Spiegelsymmetrie durch Übergänge in und aus Schwingungsbanden von Grund- und Anregungszustand des Moleküls [16].

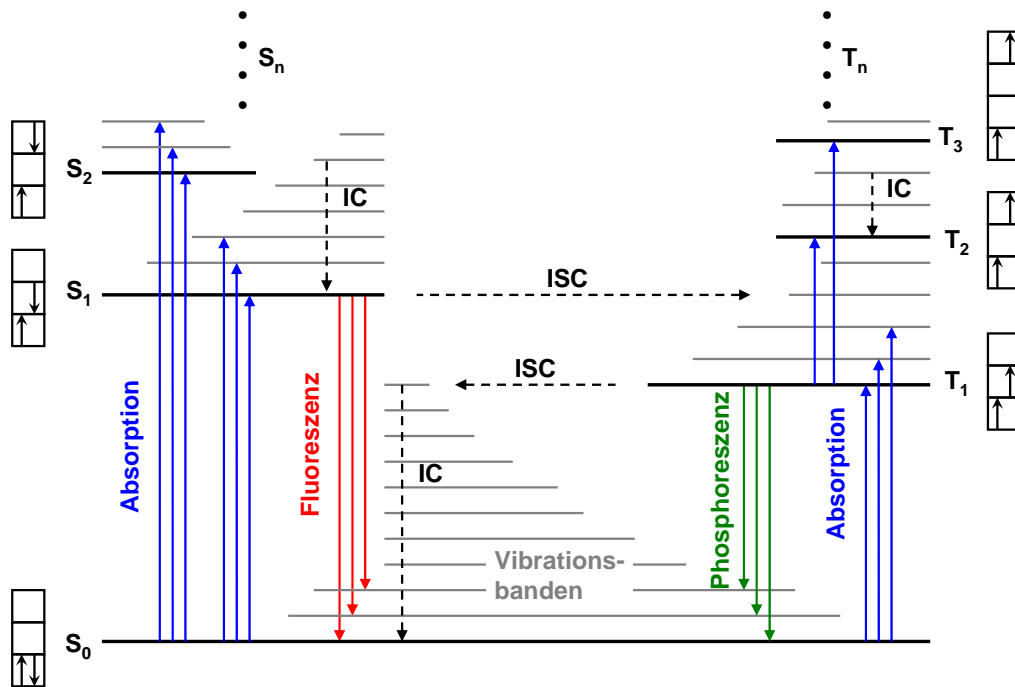
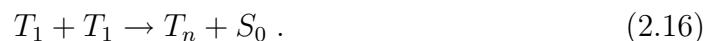


Abbildung 2.6: Strahlende und nichtstrahlende Energietransfers im organischen Molekül. ISC: Intersystem Crossing, IC: Internal Conversion [16].

ENERGIETRANSMERMECHANISMEN

Neben Fluoreszenz und Phosphoreszenz existieren noch weitere, nichtstrahlende Übergänge, wie Vibrations- und Rotationsrelaxationen oder die Umwandlung in Molekültranslationen. Des Weiteren beeinflussen intermolekulare Wechselwirkungen die strahlende Rekombination. Bei Triplettemittern beispielsweise kommt es durch die lange Lebensdauer der Exzitonen vermehrt zur Triplet-Triplett-Annihilation (*TTA*). Dabei erfolgt durch nichtstrahlende Rekombination ein Energieübertrag eines Triplets auf ein anderes Singulett oder Triplett nach folgender Gleichung:



Dies führt zur Reduktion der Lichtemission, da ein Triplett verloren geht. Dieses Verhalten wird durch eine räumliche Separation der Emittiermoleküle durch deren Dotierung in ein Matrixmaterial umgangen.

Der nichtstrahlende Energietransfer eines angeregten Matrixmolekül M^* auf

ein Emittermolekül E kann auf mehrere Arten stattfinden. Bei Überlapp des Emissionsspektrums der Matrix mit dem Absorptionsspektrum des Emitters, welcher entscheidend für einen effizienten Energieübertrag ist, erfolgt zunächst der *triviale Reabsorptionsmechanismus*



mit hohem Aktionsradius (> 10 nm).

Der Transfer durch die Coulomb-Kräfte zwischen den Ladungsverteilungen beider Moleküle, induziert durch resonante Dipolwechselwirkung, wird als *Förster-Transfer*



bezeichnet. Dieser dominiert in einer Reichweite von ca. 2-10 nm. Dabei wird der Spinzustand (S, T) jedes Reaktionspartners erhalten. Der Förster-Transfer ist der relevante Energieübertragungsprozess im Matrix-Emitter-System.

Die Austauschwechselwirkung zwischen beiden Ladungsverteilungen induzieren den sogenannten *Dexter-Transfer*. Da hier nur der Gesamtspin von Matrix- und Emittermolekül erhalten werden muss, gilt:



Aus dem für die Austauschwechselwirkung erforderlichen intermolekularen Orbital-Überlapp resultiert eine sehr kurze Reichweite (~ 1 nm) des Dexter-Transfers. Dieser ist an Grenzflächen zweier organischer Schichten in der OLED von Relevanz.

Im Falle einer hohen Ladungsträgerdichte (beispielsweise durch Akkumulation zusätzlich injizierter Ladungen) in der Organik wird die sogenannte Triplett-Polaron-Annihilation (*TPA*)



beobachtet, welche wiederum zu einer geringeren Lichtemission führt.

2.4 LADUNGSTRANSPORT AMORPHER ORGANISCHER SCHICHTEN

BEWEGUNG DER LADUNGSTRÄGER

Die kovalente Bindung der Atome im klassischen Halbleiter ermöglicht einen interatomaren Ladungstransport im Valenz- und Leitungsband mit Beweglichkeiten der Ladungen im Bereich von $\mu \gg 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. In hoch geordneten supramolekularen Verbänden (reine Einkristalle) kommt es zu einer elektronischen Kopplung der π -Systeme über Wasserstoffbrücken oder van-der-Waals-Wechselwirkungen. Im ungestörten kristallinen Verband interagieren sämtliche, durch die einzelnen π -Molekülorbitale repräsentierten (HOMO- und LUMO-)Niveaus und spalten sich auf in entsprechende Valenz- und Leitungsbander. Auf dieser Grundlage kann der Ladungsträgertransport für viele kristalline organische Halbleiter durch einen Band-ähnlichen Transport beschrieben werden. Durch die Unordnung im amorphen organischen Festkörper geht diese Kopplung der π -Systeme verloren, wodurch ein Bandtransport nicht stattfinden kann. Die Ladungsträger werden durch intermolekulares *Hopping*¹¹ transportiert, also einem stochastischen Hüpfmechanismus auf dem LUMO bzw. HOMO benachbarter Moleküle für Elektronen bzw. Löcher [19, 24]. Die Ladungsträgerbeweglichkeit ist somit weitaus geringer ($\mu \ll 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) [16]. Im Gegensatz zu anorganischen Festkörpern erhöhen Gitterschwingungen in organischen Materialien durch die starke Ladungslokalisation am Molekül die Beweglichkeit. Im Falle einer unipolaren Eigenschaft der Substanz, also bei ausgeprägter Beweglichkeit μ entweder für Elektronen oder für Löcher, wird die Stromdichte j durch eine Schicht der Dicke d bei angelegter Spannung V durch die Mott-Gurney Beziehung

$$j = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \mu \frac{V^2}{d^3} \quad (2.24)$$

beschrieben [22].

Die von den Kontakten injizierten Ladungsträger können jedoch nicht schnell genug abtransportiert werden, was zur Ausbildung von Raumladungen führt, welche den Strom begrenzen [25]. Da der Hoppingprozess stark vom Abstand der Moleküle zueinander beeinflusst wird, skaliert die Leitfähigkeit σ einer organischen Schicht mit der kinetischen Energie der Moleküle und damit mit der Temperatur T . Dieser Transport wird mit der Aktivierungsenergie E_a thermisch aktiviert. Es gilt:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_a/2k_B T} \quad (2.25)$$

¹¹engl.: hüpfen

Des Weiteren wird der Ladungstransport durch Verunreinigungen beeinflusst, z.B. durch Synthesereste oder Reaktionen der Substanz mit Luft. Dies können fremde Moleküle sein, deren Energieniveaus ungünstig gegenüber denen der Substanz liegen. Dadurch bilden die Verunreinigungen dann sogenannte *Trap-States*¹², die den Strom durch die organische Schicht durch Auffangen der injizierten Ladungen behindern.

ELEKTRISCHE DOTIERUNG

Analog zum klassischen Halbleiter kann durch kontrollierten Einbau von Störstellen in den organischen Festkörper dessen Ladungsträgerleitfähigkeit erhöht werden [22, 26]. Der Ladungstransfer erfolgt dabei ebenfalls durch Einbringung von Donatoren und Akzeptoren in ein Matrixmaterial. Die Lage der Energieniveaus der Dotanden ermöglicht dabei einen Ladungstransfer auf die Matrix (Abb. 2.7), was zu einer erhöhten Ladungsträgerdichte und damit der Leitfähigkeit führt [7, 27, 28]. Die organische Schicht zeigt dadurch ein ohmsches Verhalten ($j \sim U/d$). Damit beeinflusst die Schichtdicke weniger stark den Strom, und der Spannungsabfall über die organische Schicht wird reduziert (Vgl. Formel 2.24).

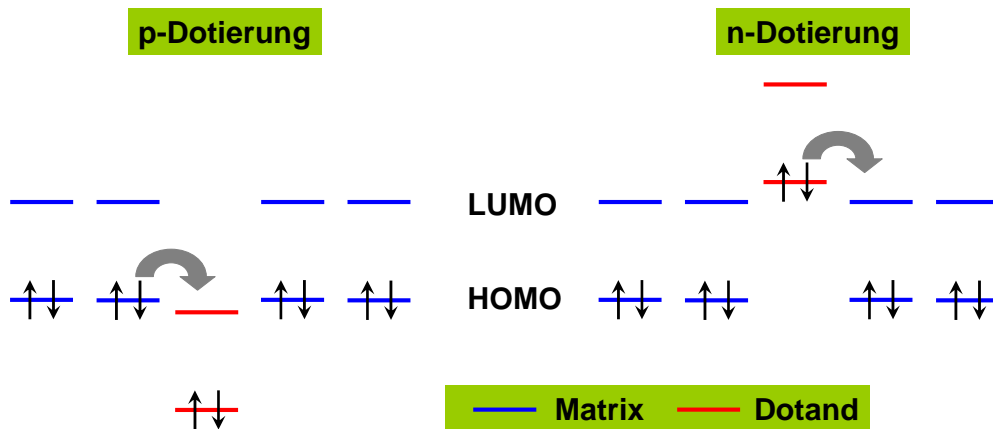


Abbildung 2.7: Ladungstransfer zwischen Dotanden und Matrixmaterial. Durch entsprechende Lage vom HOMO und LUMO nimmt der p-Dotand als Akzeptor ein Elektron auf, der n-Dotand gibt als Donator ein Elektron an die Matrix ab [29].

Ein Beispielsystem für die Realisierung einer elektrischen p-Dotierung ist das von Pfeiffer *et al.* vorgestellte ZnPc ¹³ als Matrix, dotiert mit $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ ¹⁴

¹²Ladungsträgerfallen

¹³Zinkphthalocyanin

¹⁴2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanochinodimethan

[17, 30]. Die extreme Elektronenaffinität von F_4 -TCNQ mit $\sim 5,2$ eV ermöglicht die Elektronenaufnahme von ZnPc mit geringer Ionisierungsenergie von 5,1 eV. Dabei ist ein superlinearer Anstieg der Leitfähigkeit mit der Dotierungskonzentration zu beobachten (Abb. 2.8), welcher durch ein Perkolationsmodell beschrieben werden kann [31]. Die Leitfähigkeit hängt neben der Löcherdichte auch von deren Beweglichkeit ab. Die Dotierung erzeugt einerseits den Anstieg der freien Ladungsträgerdichte. Andererseits nimmt die Ladungsträgerbeweglichkeit von tieferen zu höheren Zuständen der energetisch gaußförmig verschmierten Transportniveaus zu. Mit Erhöhung der Dotierungskonzentration werden die Zustände von niederen zu höheren Energien mit Ladungsträgern aufgefüllt. Dadurch findet der Transport bei einer größerer Zustandsdichte statt womit sich auch die Beweglichkeit der Ladungsträger erhöht. Dies führt zu dem beobachteten superlinearen Effekt.

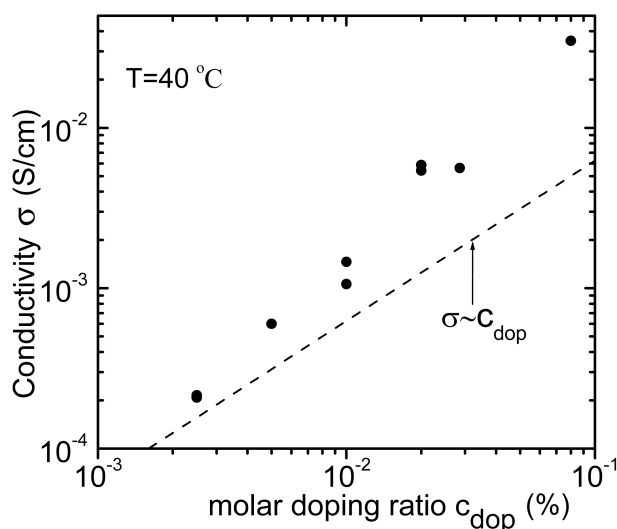


Abbildung 2.8: Superlinearer Anstieg der Leitfähigkeit von ZnPc mit der Dotierungskonzentration von F_4 -TCNQ [17].

Als n-Dotand können in organischen Solarzellen kationische Salze verwendet werden [32, 33]. Ihre Dotierungswirkung in Transportmaterialien von OLEDs ist allerdings aufgrund zu geringer Elektronenaffinitäten zu ineffektiv. Schwierig gestaltet sich die Suche nach stabilen molekularen n-Dotanden, mit denen die geforderte Leitfähigkeit ($> 10^{-5}$ S/cm) von OLED Transportsubstanzen erreicht wird [34, 35]. Diese Dotanden müssen extrem hohe HOMO-Werte besitzen, um Elektronen an das LUMO der Matrix abgeben zu können. Demzufolge liegen wiederum die LUMO-Niveaus sehr nahe am Vakuumzustand, was zu einer grundsätzlichen Empfindlichkeit gegenüber elektronegativem Sauerstoff aus der Umgebung führt. Kommerziell erhältlich ist derzeit ein n-leitendes

System (*Novalad AG Dresden*), bestehend aus einer Matrix NET5 und einem n-Dotanden NDN1, welches sich durch Stabilität und hohe Leitfähigkeit auszeichnet. Weiterhin kommen in OLEDs n-Dotierungen durch Alkalimetalle wie LiF^{15} zum Einsatz [36]. Dabei wird die LiF-Schicht, welche sich auf dem Matrixmaterial befindet, durch die folgende Aufbringung eines Aluminiumkontakts in seine chemischen Bestandteile zerlegt. Die frei gewordenen Lithium-Atome dringen in die Matrix ein und dotieren diese. Allerdings verliert sich die gewonnene Leitfähigkeit bei dickeren Transportschichten aufgrund der geringen Eindringtiefe des Lithiums. Eine weitere Möglichkeit ist die direkte Dotierung der Matrix bei der Herstellung der Schicht mit Lithium oder Cäsium [37].

LADUNGSTRÄGERINJEKTION

Für eine effiziente Ladungsträgerinjektion in eine organische Substanz müssen sich die Austrittsarbeiten der Elektrodenmaterialien, typischerweise bestehend aus Metallen, nahe der Energieniveaus des organischen Materials befinden: Nahe am HOMO für Löcherinjektion bzw. nahe am LUMO für Elektroneninjektion. Die verbleibende Energiebarriere zwischen der Metallaustrittsarbeit und dem HOMO bzw. LUMO an der Grenzfläche begrenzt dennoch die Injektion von Ladungsträgern.

Ein weiterer Vorteil elektrisch dotierter Schichten ist neben der höheren Leitfähigkeit ein verbessertes Injektionsverhalten vom Metall in die organische Schicht. Dabei führt die Dotierung zu einer Bandverbiegung des HOMO- bzw. LUMO-Niveaus in Richtung der Fermi-Energie E_F , und es bildet sich dadurch eine relativ dünne Verarmungszone ($< 5 \text{ nm}$) [7], wodurch die Tunnelwahrscheinlichkeit für Ladungen aus dem Metall in die Organik stark erhöht wird (Abb. 2.9). Die Breite der Verarmungszone skaliert dabei umgekehrt mit der Quadratwurzel der Akzeptor- bzw. Donatordichte [22]. Die Tunnelinjektion führt zu einem ohmschen Kontakt zwischen Metall und dotierter Organik, wodurch der Spannungsabfall an der Grenzfläche deutlich verringert wird.

¹⁵Lithium-Fluorid

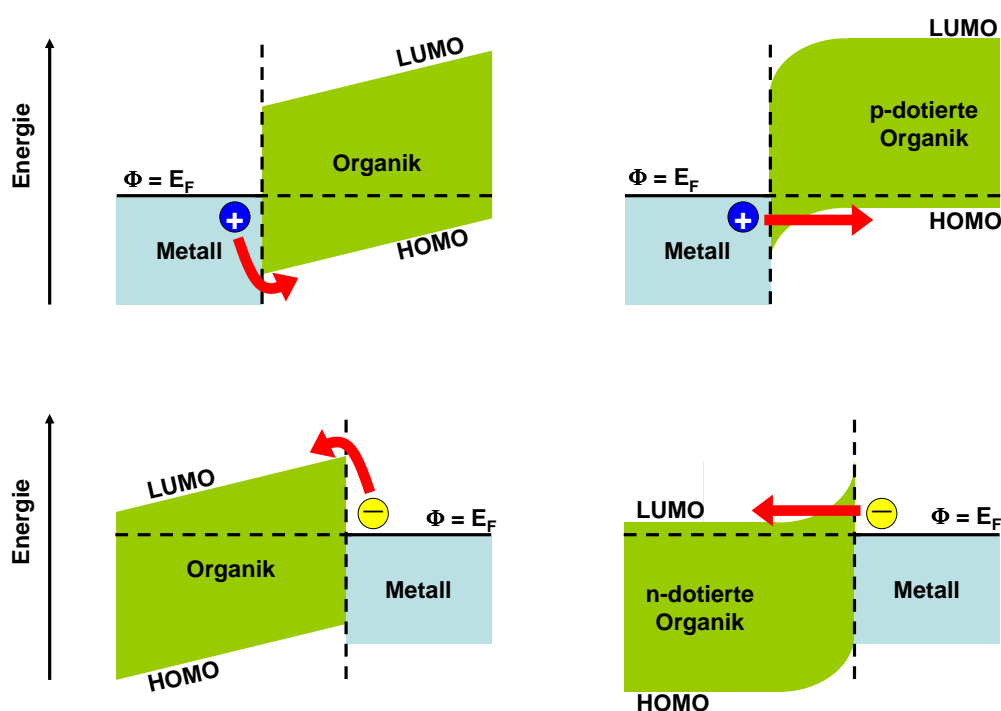


Abbildung 2.9: Erhöhte Ladungsträgerinjektion an der Metall-Organik-Grenzfläche durch den Tunnelmechanismus bei dotierten organischen Schichten.

2.5 WIRKUNGSPRINZIP ORGANISCHER LEUCHTDIODEN

TRIVIALE OLEDs

Die einfachste vorstellbare OLED besteht aus einer organischen Schicht zwischen einem reflektierenden Metallkontakt (z.B. Aluminium) und einer semitransparenten Elektrode (z.B. Indiumzinnoxid ITO ¹⁶). Die Schichten befinden sich z.B. auf einem Glassubstrat. Löcher und Elektronen werden durch die angelegte Spannung jeweils von der Anode und Kathode in die organische Schicht injiziert und bewegen sich auf den HOMO- und LUMO-Niveaus aufeinander zu (Abschnitt 2.4). Beim Aufeinandertreffen bilden die Ladungsträger Exzitonen (Abschnitt 2.2), welche innerhalb einer räumlich begrenzten Zone rekombinieren (*Rekombinationszone*). Die Position der Rekombinationszone hängt von der materialspezifischen Beweglichkeit für Elektronen und Löcher ab. Die Exzitonenrelaxation in den Grundzustand findet unter Emission isotrop verteilter

¹⁶engl.: Indium Tin Oxide

Lichts statt (Abschnitt 2.3). Die generierten Photonen werden dabei von einem Kontakt reflektiert und durch den anderen transmittiert. Es werden zwei prinzipielle Aufbauten unterschieden, welche durch die Emissionsseite gekennzeichnet sind. Stellt die transparente Elektrode den Grundkontakt auf dem Glas dar, wird der Aufbau als *Bottom-Emission*¹⁷ bezeichnet. Wird das Licht durch einen transparenten Deckkontakt emittiert, wird dies als *Top-Emission*¹⁸ bezeichnet. Abbildung 2.10 zeigt den Aufbau einer trivialen Bottom-Emission-OLED mit zugehörigem Energieniveauschema im Betrieb. Dabei bildet sich über die organische Schicht ein Gradient in den Quasiferminiveaus aus. Im Ruhezustand befindet sich das System im thermischen Gleichgewicht, wodurch ein Ausgleich der Fermi-Energien stattfindet¹⁹ [38].

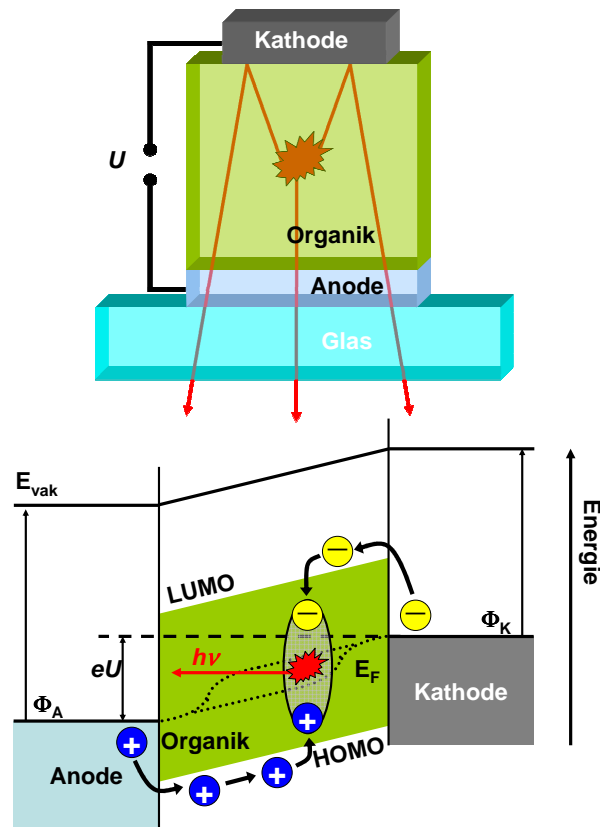


Abbildung 2.10: Funktionsweise einer einfachen OLED-Struktur im Betrieb.

¹⁷Emission durch den Grundkontakt

¹⁸Emission durch den Deckkontakt

¹⁹Fermilevel Alignment

Dieser einfache Aufbau genügt jedoch bei weitem nicht den Anforderungen hoher Effizienz der Bauelemente. Dafür sind insbesondere folgende Eigenschaften gefordert:

- problemlose Ladungsträgerinjektion aus den Kontakten
- ungehinderter Ladungstransport bis zur Rekombinationszone durch hohe Leitfähigkeiten für beide Ladungsspezies, und durch Ausschluss von Energiebarrieren sowie Fallenzuständen
- vollständiger Energietransfer bei der Exzitonenerzeugung durch ambipolaren Aufbau und Verhinderung von Ladungsträgerakkumulationen
- hohe interne Quantenausbeute durch verlustfreie Relaxation der Exzitonen durch Verhinderung von Exzitonen-Annihilationen und strahlende Relaxation aller Exzitonen
- geringe Reabsorption des generierten Lichts in der OLED

ZWEISCHICHT-OLEDs

Da kein organisches Material allen genannten Anforderungen komplett genügt, muss zu einem Mehrschichtsystem aus verschiedensten Substanzen übergegangen werden, welche durch unterschiedliche Eigenschaften jeweils bestimmte Funktionen im Bauelement übernehmen. In der erstmals von Tang *et al.* [3] vorgestellten zweischichtigen OLED-Struktur wird der Ladungstransport auf zwei organische Materialien mit bevorzugter Elektronen- bzw. Löcherbeweglichkeit aufgeteilt. Das Material mit primärer Elektronenleitfähigkeit Alq_3 ²⁰ befindet sich dabei an der Magnesium-Silber-Kathode, das Material mit primärer Löcherleitfähigkeit TPD ²¹ entsprechend an der ITO-Anode (Abb. 2.11). Dadurch wird ein ambipolarer Ladungstransport der injizierten Ladungen erreicht.

Durch das wesentlich höhere LUMO des TPD werden die im Alq_3 transportierten Elektronen an der Organik/Organik-Grenzfläche geblockt. Die deutlich kleinere Barriere des HOMO zwischen beiden Materialien ermöglicht eine Löcherinjektion in das Alq_3 . Die Löcher können aber aufgrund der primären Elektronenleitfähigkeit des Alq_3 nicht weiter transportiert werden. Damit entsteht eine zentrale Rekombinationszone im Alq_3 nahe der Organik/Organik-Grenzfläche. Die Relaxation der erzeugten Exzitonen in diesem grün-fluoreszenten Material führt zur Emission, das heißt Alq_3 fungiert dabei gleichzeitig als Emitter. Dieser OLED-Aufbau erreicht jedoch nur eine geringe Konversion der elektrischen Energie in Licht.

²⁰Tris-(8-hydroxyquinolin) aluminum

²¹N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidine

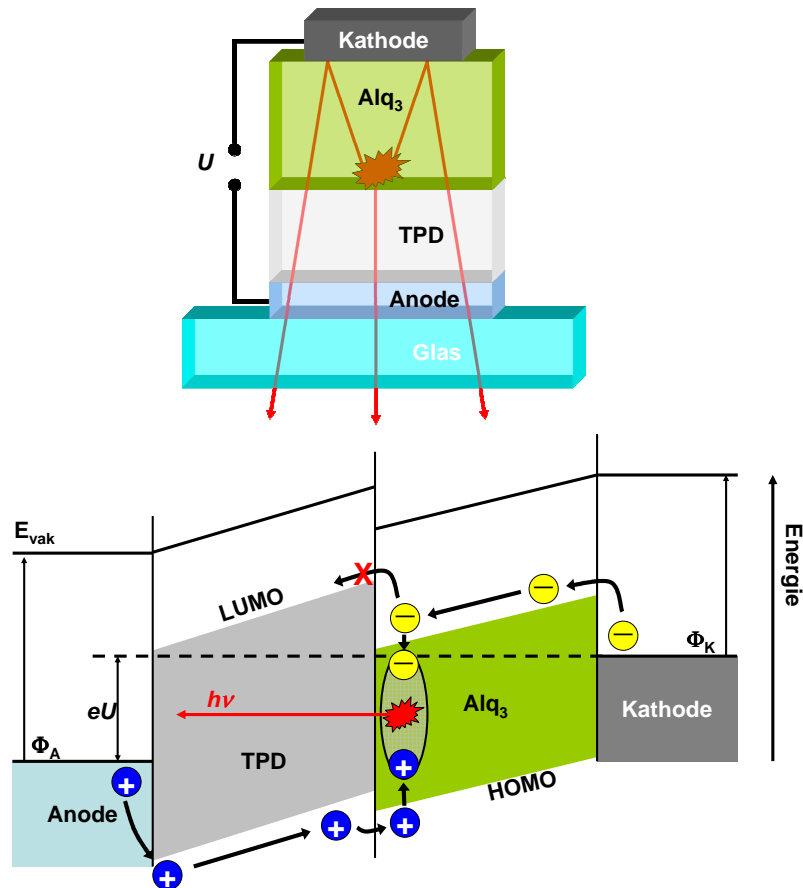


Abbildung 2.11: Funktionsweise einer zweischichtigen OLED-Struktur im Betrieb.

PIN-OLEDs

Um hocheffiziente Bauteile herzustellen, muss zu einem komplizierteren Mehrschichtsystem übergegangen werden. In diesem Zusammenhang wird im Folgenden die fünfschichtige *pin* Bottom-Emission-Struktur diskutiert, welche in dieser Arbeit untersucht wurde. Dabei kamen insbesondere ITO oder dünnes Silber als Grundkontakt und Aluminium oder Silber als reflektierender Deckkontakt zum Einsatz.

Die *pin*-Bottom-Emission-OLEDs bestehen aus fünf organischen Schichten. Für eine problemlose Ladungsträgerinjektion aus den Kontakten und ungehinderten Ladungstransport bis zur Rekombinationszone werden p- bzw. n-dotierte organische Transportschichten benutzt, was zur deutlichen Reduzierung der Betriebsspannungen führt [29]. Diese 50-100 nm dicken Schichten besitzen eine große Bandlücke, um Absorption des erzeugten Lichts innerhalb der OLED zu vermeiden. Die Matrixmaterialien weisen eine favorisierte Beweg-

lichkeit für die jeweilige Ladungsspezies auf. Die Schichten werden zusätzlich dotiert, um die Leitfähigkeiten bis zu den in der OLED geforderten Werten ($\sigma \sim 10^{-5} \text{ S/cm}$) zu erhöhen. Die Transportschicht mit hoher Löcherbeweglichkeit und zusätzlicher p-Dotierung wird als Lochtransportschicht (*HTL*²²) bezeichnet. Analog dazu wird die Transportschicht mit hoher Elektronenbeweglichkeit und zusätzlicher n-Dotierung als Elektrontransportschicht (*ETL*²³) bezeichnet. Der Hauptspannungsabfall ist vor allem an den intrinsischen, undotierten Schichten lokalisiert. Dieser Effekt wird durch die geringe Schichtdicke von ca. 40 nm minimiert. Bei einer Beschreibung der OLED als Schwarzkörper-Strahler, welcher sich bei angelegter Spannung außerhalb der thermodynamischen Gleichgewichts befindet, wird deutlich, dass der Spannungsabfall bei pin-Strukturen nahe am thermodynamischen Limit liegt [39].

Die intrinsischen Schichten bestehen zum einen aus der meist 20 nm dicken lichterzeugenden Emissionsschicht *EML*²⁴, und den jeweils 10 nm dicken, umgebenden Blockerschichten für Elektronen (*EBL*²⁵) und Löcher (*HBL*²⁶), um den Ladungstransport räumlich einzugrenzen. Dies wird erreicht durch entsprechen hohe bzw. niedrige LUMO- bzw. HOMO-Niveaus der Blockermaterialien, welche dadurch eine nicht zu überwindende Energiebarriere für die jeweiligen Ladungsträger darstellen, die die Emissionsschicht bereits passiert haben. Andererseits müssen die LUMO-Niveaus von ETL und HBL, bzw. die HOMO-Niveaus von HTL und EBL, eine geringe Barriere gegeneinander aufweisen, um die Ladungsinjektion in die Emissionsschicht nicht zu behindern. Weiterhin müssen die Blockermaterialien geringe Beweglichkeiten für die zu blockenden Ladungsträger aufweisen, bzw. hohe Beweglichkeiten für die zu transportierenden Ladungsträger. Durch die einseitige Transportbegrenzung können die freien Ladungsträger nicht mehr durch Abwandern zu den Kontakten verloren gehen. Statt dessen werden sie innerhalb der Emissionsschicht konzentriert und können zur Exzitonenerzeugung beitragen. Nichtstrahlende Exzitonrelaxationen durch direkten Kontakt zu den n- und p-Dotanden werden auf diese Weise ebenfalls unterdrückt [26, 29].

In diesem Zusammenhang ist ein weiterer möglicher Mechanismus der Lumineszenzlöschung bekannt – die Exziplexbildung. In einem solchen Fall befinden sich Löcher und Elektronen, die eigentlich miteinander auf einem Emittermolekül in der Emissionszone rekombinieren sollen, auf zwei unterschiedlichen Molekülen an einer der Grenzflächen von Blocker zur Emissionsschicht. Dieser sogenannte Exziplezzustand kann als ein Ladungstransfer-Exziton²⁷ verstan-

²²engl.: Hole Transport Layer

²³engl.: Elektron Transport Layer

²⁴engl.: Emission Layer

²⁵engl.: Elektron Blocking Layer

²⁶engl.: Hole Blocking Layer

²⁷engl.: Charge-Transfer-Exciton

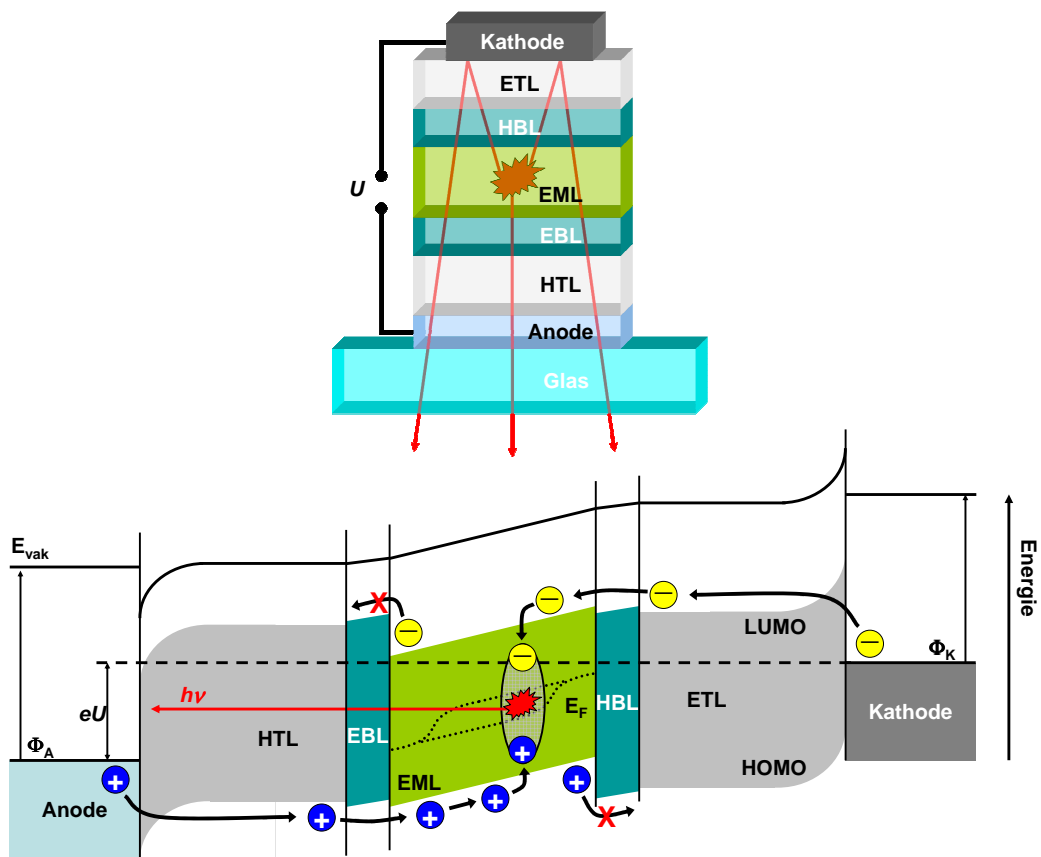


Abbildung 2.12: Funktionsweise einer pin-OLED-Struktur im Betrieb.

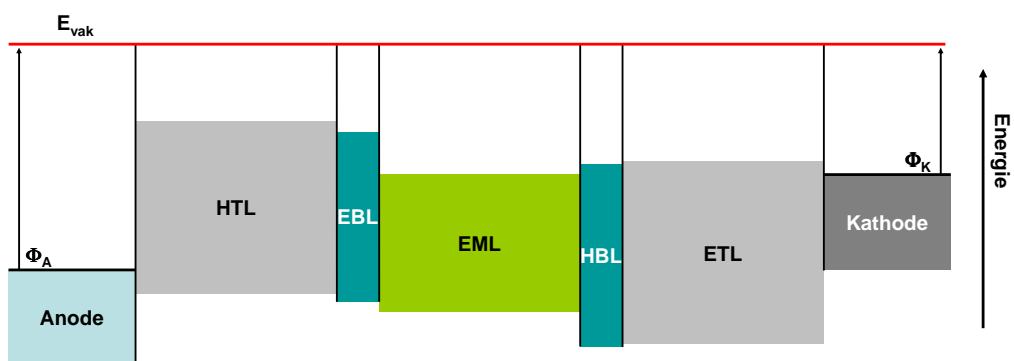


Abbildung 2.13: Typische Energiedarstellung der pin-OLED in der Literatur mit konstantem Vakuumniveau.

den werden, wobei die beteiligten Moleküle unterschiedlicher Natur sind. Bei ungeeigneter Wahl der Materialien für Block- bzw. Emissionsschicht ist dieser Exziplek der energetisch niedrigste angeregte Zustand, so dass die Energie des eigentlich erwünschten Exzitons auf einem Emittermolekül in diesen Exziplekzustand übertragen werden kann. Das führt zu einer Verringerung der Quantenausbeute der Elektrolumineszenz und damit der OLED.

Die in der Emissionsschicht eingesperreten Ladungsträger bilden die Exzitionen, welche dann, je nach Emittter, bis zu 100 % strahlend relaxieren. Über die entsprechende Wahl der Emitttersubstanz kann das Emissionsspektrum, d.h. die Farbe des Leuchtelements eingestellt werden.

Die schematische Darstellung der pin-OLED aus Abbildung 2.12 zeigt das reale Verhalten der Energieniveaus unter angelegter Vorwärtsspannung. Dabei ist die Vakuumenergie nicht konstant, hervorgerufen durch Dipolbildung an den Grenzflächen (ID^{28}) [38]. Die Verschiebung der Vakuumenergie hängt individuell von der Materialkombination ab. Durch die große Anzahl der Kombinationsmöglichkeiten sind die Verschiebungen meist nicht bekannt. In der Literatur hat sich daher eine vereinfachte Darstellung der Energieniveaus durchgesetzt. Dabei wird die Dipolbildung vernachlässigt und die Vakuumenergie als Konstante angesehen (Abb. 2.13). Die Materialeigenschaften der isolierten Substanzen werden für den Verbund übernommen. Eingetragen werden damit die Elektronenaffinitäten als LUMO, die Ionisierungsenergien als HOMO, und die thermischen Austrittsarbeiten der Kontakte.

2.6 WICHTIGE PARAMETER ORGANISCHER LEUCHTDIODEN

EFFIZIENZ

Einer der wichtigsten Parameter der OLED ist der Wirkungsgrad bzw. die *externe Quanteneffizienz* η_q , also das Verhältnis aus abgestrahlter Strahlungsleistung oder Photonenanzahl, und zugeführter elektrischer Leistung oder Elektronenanzahl. Da die Quanteneffizienz eine radiometrische Größe ist, also unabhängig von der Sensitivität des menschlichen Auges, wird diese insbesondere zum Vergleich verschiedener OLEDs herangezogen. Dabei ist die externe η_q von der *internen Quanteneffizienz* η_i zu unterscheiden. Letztere wird von mehreren Größen beeinflusst, welche im Folgenden erläutert werden.

Zunächst geht die intrinsische Strahlungseffizienz des Emitttermaterials η_r in η_i ein und ist definiert als

²⁸engl.: Interface Dipole

$$\eta_r = \frac{\kappa_r}{\kappa_r + \kappa_{nr}} \quad [\%], \quad (2.26)$$

mit κ_r als strahlende und κ_{nr} als nichtstrahlende Rekombinationsrate. η_r wird experimentell durch einen Photolumineszenzaufbau bestimmt, da die Strahlungseffizienz der Photolumineszenz-Quantenausbeute η_{pl} entspricht. Es gilt also:

$$\eta_r = \eta_{pl} = \frac{\text{Anzahl emittierter Photonen}}{\text{Anzahl absorbiertes Photonen}} \quad [\%]. \quad (2.27)$$

Die PL-Quantenausbeute kann sowohl für phosphoreszente als auch für effiziente fluoreszente Emitter 100 % erreichen. Im Falle einer elektrischen Anregung wie in der OLED unterscheiden sich allerdings beide Emitterspezies prinzipiell, da die Spins der anregenden injizierten Elektronen und Löcher zufällig verteilt sind. Wie bereits erwähnt, relaxieren bei fluoreszenten Emittlern nur Singulettstrahlend, da das Intersystem Crossing wegen der schwachen Spin-Bahn-Kopplung nicht stattfinden kann. Folglich führt das Singulett-Triplett-Verhältnis von 1 : 3 dazu, dass bei fluoreszenten Emittlern nur ein Viertel der Elektron-Loch-Paare zur Elektrolumineszenz beitragen [6, 40–43], wogegen bei phosphoreszenten Emittlern alle Ladungspaare einen Lumineszenzbeitrag liefern können [44–46]. Dieser Unterschied wird durch den Exziton-Spin-Faktor χ bei der Betrachtung von η_i berücksichtigt (0,25 für fluoreszente und 1 für phosphoreszente Emitter). Die interne Quanteneffizienz schließt allerdings noch weitere Verlustmechanismen mit ein. Die Balance der in die Emissionsschicht injizierten Ladungsträger wird mit dem Faktor γ berücksichtigt. Dieser ist im Wesentlichen durch die elektrischen Transporteigenschaften der OLED determiniert. Bei einem barrierefreien Aufbau durch Transport- und Blockermaterialien mit geeigneten Energieniveaus und Ladungsträgerbeweglichkeiten, beträgt dieser Faktor im Idealfall gleich Eins. Für η_i ergibt sich damit

$$\eta_i = \eta_r \chi \gamma \quad [\%]. \quad (2.28)$$

Bei elektrischer Anregung ist deshalb die interne Quanteneffizienz bei der Singulett-Emitterspezies auf 25 % limitiert. Da bei phosphoreszenten Substanzen auch Triplettstrahlend relaxieren, ist in OLEDs eine interne Quantenausbeute von 100 % möglich [44–46].

Für die externe Quanteneffizienz ist entscheidend, wie hoch die Lichtauskopplungsverluste durch die flache Geometrie des Aufbaus sind. Für die Bottom-Emission-OLED lässt sich mit einfacher Strahlenoptik der Auskopplungsfaktor ξ auf ca. 0,2 abschätzen. Mit den genannten Faktoren bestimmt sich die externe Quanteneffizienz wie folgt:

$$\eta_q = \eta_i \xi = \eta_r \chi \gamma \xi \quad [\%] . \quad (2.29)$$

Aus dieser Beziehung resultiert für konventionelle Bottom-Emission-Systeme, bei Nutzung von hocheffizienten Emittern und ausgeglichenem Ladungshaushalt, ein Maximum der externen Quanteneffizienz von 20 % für phosphoreszenz-OLEDs und nur 5 % für fluoreszenz-OLEDs. Kürzlich veröffentlichte Ergebnisse von Singulettmitter-OLEDs mit weit mehr als 5 % bedürfen noch einer Klärung der Ursache [47, 48]. Eine Möglichkeit dabei ist eine zusätzliche Singulettzeugung durch Energietransfer von Triplett-Triplett-Annihilationen.

Da insbesondere für Anwendungen niedrige Betriebsspannungen wichtig sind, ist die Angabe einer weiteren Größe für die Charakterisierung der Bauelemente üblich – die *Leistungseffizienz* η_p der OLED, definiert durch:

$$\eta_p = \eta_q \frac{\overline{h\nu}}{eV} \quad [\text{lm/W}] . \quad (2.30)$$

Dabei wird noch die Höhe der angelegten Spannung V in Betracht gezogen. Da für Display- und Beleuchtungsanwendungen nur sichtbares Licht relevant ist, geht die mit der Augenempfindlichkeit gewichtete mittlere Energie der emittierten Photonen $\overline{h\nu}$ mit in die Berechnung ein. Die Leistungseffizienz wird damit zu einer photometrischen Größe.

Ebenso ist die *Stromeffizienz* η_c von hoher Relevanz. Diese ist als das Verhältnis

$$\eta_c = \frac{I}{jA} \quad [\text{cd/A}] \quad (2.31)$$

von Lichtstärke I in Vorwärtsrichtung zu Stromdichte j und strahlender Fläche A definiert und ist daher eine photometrische, gerichtete Größe.

OPTIK

Insbesondere für Anwendungen sind die CIE-Farbkoordinaten (Commission Internationale de l'Éclairage 1951) der OLED im additiven Farbraum von starker Bedeutung. Die Koordinaten werden durch Überlapp-Integrale des Emissionsspektrums mit den RGB-Normkurven (*Rot-Grün-Blau*) und der Augenempfindlichkeitskurve $V(\lambda)$ gebildet.

Die übliche pin-Bottom-Emission-OLED besitzt ein diffuses Lichtabstrahlungsverhalten, woraus sich eine isotrope Verteilung über den Azimutwinkel φ , und eine Lambertsche Verteilung über den Zenitwinkel ϑ der Photonenintensität I

$$I = I^{\vartheta_0} \cos \vartheta \quad (2.32)$$

ergibt.

Daher wird die Stromeffizienz in orthogonaler Emissionsrichtung bezogen auf das Substrat bestimmt, da dort das Intensitätsmaximum vorliegt. Leistungs- und Quanteneffizienz sind integrierte Größen über die gesamte Vorwärtshemisphere, wobei bei der Leistungseffizienz nur Photonen im sichtbaren Bereich betrachtet werden. Aus der Lambertschen Charakteristik ergeben sich insbesondere bei Displayanwendungen Vorteile gegenüber anorganischen Leuchtdioden, da die Bildgebung dadurch unabhängig vom Betrachtungswinkel wird.

Wie aus Formel 2.29 zu erkennen ist, steckt das größte Potential zur Effizienzerhöhung in der Steigerung des Auskopplungsbeitrags ξ . In der konventionellen Bottom-Emission-OLED mit den organischen Schichten ($n \sim 1,7$) zwischen ITO ($n \sim 1,8$) auf einem Glassubstrat ($n = 1,5$) und einem reflektierenden Metall ergeben sich interne Totalreflexionen an Grenzflächen wechselnder Brechungsindizes, also am ITO-Glas-Übergang und am Glas-Luft-Übergang. Das reflektierte Licht wird dadurch in der Organik und im Glassubstrat gefangen gehalten und mit der Zeit im ITO oder der Kathode absorbiert, was zu Auskopplungsverlusten führt (s. Abbildung 2.14). Die Verlustpfade des Lichts können damit durch drei Moden identifiziert werden [49]. Die sogenannten *Organikmoden* existieren zwischen der Kathode und dem Glassubstrat. Das im Glassubstrat gefangene Licht wird durch sogenannte *Substratmoden* beschrieben. Das ausgekoppelte Licht außerhalb des gesamten Bauelements wird durch *externe Moden* determiniert.

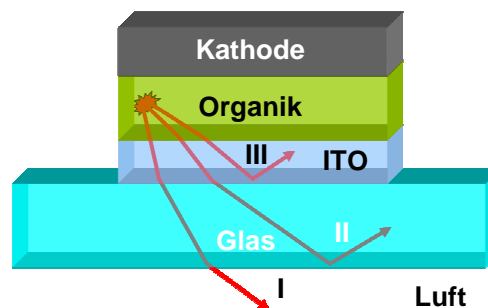


Abbildung 2.14: Lichtverlustpfade in der OLED, die durch Totalreflexion entstehen. Die Pfade werden klassifiziert in I externe Moden, II Substratmoden und III Organikmoden.

Die Abschätzung von $\xi = 0,2$ mit

$$\xi = \frac{1}{2} \frac{n_{\text{Luft}}^2}{n_{\text{Glass}}^2} = 0,22 \quad (2.33)$$

kommt durch alleinige Betrachtung der optischen Stufe an der Glas-Luft-Grenzfläche durch klassische Strahlenoptik zustande [10, 50].

Dabei werden allerdings Interferenzeffekte zwischen direkt emittiertem und reflektiertem Licht, sowie Absorption in der Organik und den Kontaktmaterialien und Brechzahlunterschiede zwischen ITO und Organik vernachlässigt. Die Reabsorptionseffekte in der Organik sind jedoch durch die Stokes-Verschiebung und Verwendung von Substanzen hoher Bandlücke sehr klein. Absorptionen an Aluminium- und Silberkontakten sind bei Einfach-Reflexion ebenfalls sehr gering aufgrund der hohen Reflektivität. Da die insgesamt Dicke der OLED im Bereich der Wellenlänge des emittierten Lichts liegt, existieren Interferenzeffekte (*Mikrokavitätseffekte*). Diese können durch Verschiebung der Position der Lichtgenerationszone zwischen den Kontakten und durch Anpassung der totalen Entfernung zwischen beiden Elektroden auf konstruktive Interferenz justiert werden. Durch die hohe Leitfähigkeit der Transportschichten reduziert sich der Spannungsabfall über diesen Schichten auf nahezu null. Dieser Umstand ermöglicht eine Schichtdickenoptimierung hinsichtlich der optischen Aspekte. Die Dicke der dotierten Transportschichten kann dadurch so gewählt werden, dass sich gerade konstruktive Interferenz ergibt, was zu einer höheren Auskopplung und damit zu höherer Effizienz führt. Bei Beachtung dieser Aspekte lassen sich experimentell Auskopplungsfaktoren von ca. $\xi = 0,2$ erreichen [51–54], so dass die Abschätzung eine gute Näherung ergibt. Andere Berechnungsansätze durch Betrachtung der Leistungsverluste emittierender Dipole in einem Multischichtsystem ergeben ebenfalls $\xi = 0,2$ für eine Bottom-Emission-OLED [55].

STABILITÄT

Eine hohe Stabilität der Leuchtelemente ist insbesondere für Display- und Beleuchtungsanwendungen ein Schlüsselparameter. Dem Begriff der Stabilität liegt hier die Abnahme der Leuchtdichte während der Betriebszeit zugrunde. Die Degradation der Helligkeit mit der Zeit wurde deshalb in den letzten Jahren ebenfalls intensiv untersucht. Dabei fanden sich drei prinzipielle Mechanismen, die sich hinsichtlich des Erscheinungsbilds und der Zeitskala deutlich voneinander unterscheiden [56].

- Die Degradation durch sogenannte *Dark Spots*²⁹ ist durch eine Zunahme von nichtleuchtenden Bereichen auf der aktiven Fläche gekennzeichnet und hängt eng mit der Stabilität der Elektroden zusammen [12, 57, 58].
- Der abrupte Abfall der Leuchtdichte auf null wird als *Totalausfall* bezeichnet und begründet sich im Kurzschluss zwischen beiden Elektroden [59, 60].

²⁹engl.: dunkle Flecken

- Eine kontinuierliche Langzeitabnahme der Helligkeit wird als *intrinsische Degradation* bezeichnet, welche im Wesentlichen auf internen chemisch-physikalischen Prozessen basiert [57].

Die Ursachen der Entstehung von Dark Spots liegen im Wesentlichen in der Sauerstoff- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Metallkontakte. Oxidierte Bereiche der Deckelektrode oder deren partielle Ablösung von der Organik führt zu Bereichen, in denen keine Ladungsträger mehr injiziert werden können, und somit zu nichtemittierenden Gebieten auf der aktiven Fläche. Durch Löcher in der Elektrode eingedrungenes Wasser kann über Gasentwicklung das Ablösen des Deckkontaktes verursachen [58, 61, 62]. Strukturdefekte in der Organik können während des Betriebs zur lokalen Erwärmung führen und die Oxidation des Metalls beschleunigen [12, 63, 64]. Weiterhin reagieren n-Dotanden aufgrund ihrer sehr geringen Elektronenaffinität stark auf die Elektronegativität von Sauerstoff oder Wasser. Da diesen Effekten ausschließlich exogene Ursachen zu Grunde liegen, führt eine luftdichte Verkapselung der OLEDs zu einer starken Reduktion der Degradation [12].

Der plötzliche Kurzschluss zwischen beiden Elektroden mit folgendem Totalausfall der OLED kommt durch Ausbildung von kurzen Strompfaden zwischen beiden Kontakten zustande. Diese führen zu höheren lokalen Feldstärken, bis sich beide Elektroden schließlich berühren. Verkürzte Strompfade entstehen u.a. durch Strukturfehler in der Organik, verursacht durch Umgebungsstaub bei der Prozessierung. Die OLED Herstellung unter Reinraumbedingungen schließt solche Effekte aus. Darüber hinaus können Totalausfälle noch durch Elektroden hoher Rauigkeit verursacht werden. Auch eine Erwärmung der Organik der OLED über die Glasübergangstemperatur T_G der Materialien kann zu einem Kurzschluss führen [65, 66].

Die intrinsische Degradation ist dagegen eine material- und systemaufbauspezifische Eigenschaft der OLEDs. Für lange Lebensdauern sind hohe Stabilitäten der einzelnen Substanzen zwingend. Aus hohen Glasübergangstemperaturen der Materialien resultiert eine größere morphologische Stabilität der Substanzen, und somit auch eine längere OLED-Lebensdauer [67]. Weiterhin sollte die chemische Struktur der Materialien resistent gegenüber injizierten Ladungsträgern sein. Dennoch leidet die Molekülstruktur unter dem Ladungstransport, weswegen insbesondere Ladungsträgerakkumulationen vermieden werden müssen, d.h. die OLED sollte einen ausgeglichenen Ladungshaushalt mit einem Balancefaktor $\gamma \sim 1$ aufweisen. Die Emittersubstanz sollte eine möglichst hohe Stabilität unter Anregung zeigen, d.h. eine große Anzahl von Photozyklen unbeschadet überstehen. Weiterhin ist die Reinheit der Substanzen von Bedeutung für die Degradation. In der Emitterschicht wirken sich Fremdmoleküle durch Exzitonlöschung negativ auf die Lebensdauer aus, da sie als nichtstrahlende Rekombinationszentren fungieren. In den Ladungs-

transportschichten bilden Störmoleküle Fallenzustände, welche die injizierten Ladungsträger aufnehmen können und so deren Transport behindern können. Dies kann zu einer Veränderung des Balancefaktors γ führen, die sich dann negativ auf die Lebensdauer auswirken kann. Daher ist eine Reinigung der Substanzen unabdingbar [14, 68].

3 MATERIALIEN UND EXPERIMENTE

In diesem Kapitel werden die in den untersuchten OLEDs verwendeten Substanzen vorgestellt, insbesondere deren Molekülstruktur und physikalischen Eigenschaften. Des Weiteren werden die Präparation der Proben sowie die erforderlichen Messmethoden zur Charakterisierung der OLED-Eigenschaften diskutiert. Insbesondere wird dabei auf die Effizienz- und Lebensdauerbestimmung eingegangen.

3.1 SUBSTANZEN

ELEKTRODEN

Als Kathodenmaterial für Bottom-Emission-OLEDs haben sich aufgrund der hohen Leitfähigkeit und hohen Reflexion insbesondere Aluminium und Silber durchgesetzt. Die beiden Materialien unterscheiden sich hinsichtlich der spezifischen Leitfähigkeiten von $\sigma_{Al} = 35,7 \cdot 10^4 \text{ S/cm}$ und $\sigma_{Ag} = 62,5 \cdot 10^4 \text{ S/cm}$ nur wenig voneinander. Die 100 nm dicken Kathoden besitzen somit sehr niedrige Flächenwiderstände von $0,28 \Omega/\square$ für Aluminium und $0,16 \Omega/\square$ für Silber. Auch bezüglich der Austrittsarbeiten von $\Phi_{Al} = 4,3 \text{ eV}$ und $\Phi_{Ag} = 4,5 \text{ eV}$ gibt es keine entscheidenden Differenzen [69]. Aufgrund des höheren Silberpreises wurde Aluminium zum Standard-Kathodenmaterial. Silber hat jedoch den Vorteil einer im grün-roten Wellenlängenbereich um ca. 5% höheren Reflektivität [70] (Abb. 3.1). Um die Lichtemission hocheffizienter OLEDs zu maximieren, werden daher oft Ag-Kathoden verwendet. Ein Beispiel dafür ist der Stromeffizienzanstieg von 90 cd/A auf 95 cd/A (bei 100 cd/m^2) bei einer grünen OLED von Watanabe *et al.* [71].

Als Anodenmaterial für Bottom-Emission-OLEDs kommen vor allem transparente, leitfähige Oxide mit hoher Austrittsarbeit in Frage, wie beispielsweise Indiumzinnoxid (ITO), Zinkaluminiumoxid (ZAO), Fluorzinnoxid (FTO) oder Antimonzinnoxid (ATO). ITO ist dabei das dominierende Material. Dessen beide Bestandteile In_2O_3 und SnO_2 sind im Verhältnis von 9 : 1 miteinander vermischt. Diese werden z.B. durch Sputterprozesse oder Elektronen-

strahlverdampfung auf die Glassubstrate aufgebracht. Durch den Luftkontakt nach der Prozessierung bildet sich über die Reaktion mit Sauerstoff eine Kohlenstoffschicht auf dem ITO, die aufgrund der Reduktion der Austrittsarbeit die Löcherinjektion beeinträchtigt [72, 73]. Daher erfolgt eine Substratbehandlung durch ein Sauerstoffplasma, welche die Kohlenstoffkonzentration an der Oberfläche stark reduziert [74] und somit die Austrittsarbeit von ca. 4,1 eV auf rund 4,7 eV erhöht [75]. Ein weiterer Vorteil der Plasmabehandlung sind Glättungseffekte der Oberfläche, was in der OLED die Wahrscheinlichkeit von Kurzschlüssen senkt. Alternativ kann eine UV-Bestrahlung des Substrates erfolgen, die zu ähnlichen Ergebnissen führt. Der ITO-Brechungsindex variiert zwischen ca. 2,0 bis 1,7 im sichtbaren Wellenlängenbereich und wird meistens mit 1,8 angenommen. Das hier verwendete 90 nm dicke ITO zeigt eine Transmission von ca. 90 % (Abb. 3.1) und eine typische Leitfähigkeit von 5000 S/cm.

ZAO mit einer Austrittsarbeit zwischen 3,7 eV und 4,4 eV gilt oft als Anodenalternative [76]. OLEDs auf ZAO können ebenfalls hohe Effizienzen erreichen, wie Tomita *et al.* zeigten [77]. Da die Leitfähigkeiten von ZAO niedriger im Vergleich zu ITO sind, müssen ZAO-Anoden dicker sein, um ähnliche Flächenwiderstandswerte von 20-50 Ω/\square zu erreichen. ZAO besitzt mit ca. 90 % Transmission ein ähnliches Verhalten wie ITO.

Des Weiteren können, analog zum Standard-Deckkontakt der Top-Emission-Struktur [78], 15-20 nm dünne und daher semitransparente Silberanoden zum Einsatz kommen. Die Absorption dieser Schichten ist jedoch relativ hoch, was aus der geringen Transmission in Abbildung 3.1 zu erkennen ist.

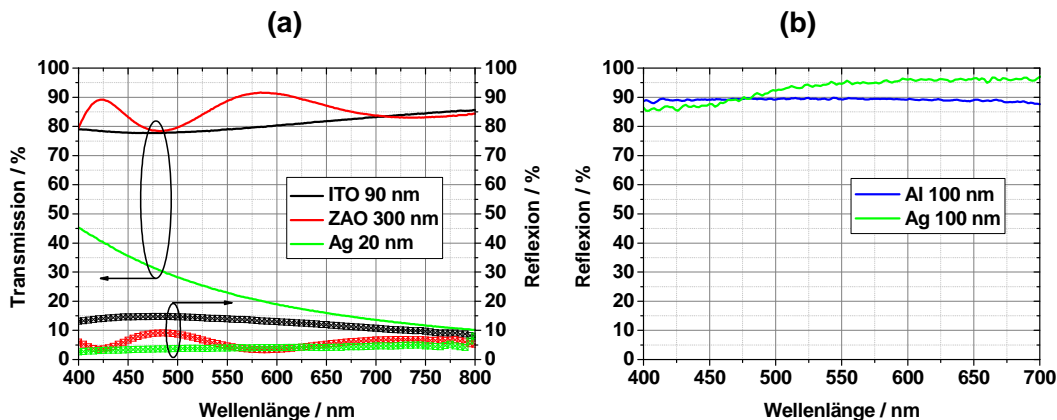


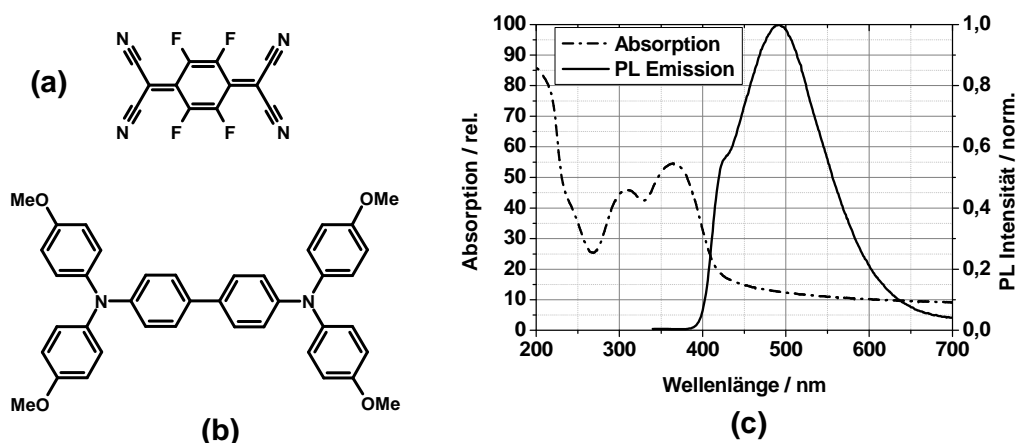
Abbildung 3.1: a) Transmission und Reflexion der verwendeten Anodenmaterialien. Die Anoden befinden sich bei diesen Messungen auf einem 1 mm dicken Glassubstrat. Daher sind Transmissionsverluste des Glases von ca. 10 % zu beachten, um die Verluste in den Anodenmaterialien exakt zu beschreiben. b) Reflexion der verwendeten Kathodenmaterialien.

Material	Φ / eV	σ / S cm ⁻¹
Al	4,3 [69]	$35,7 \cdot 10^4$ [79]
Ag	4,5 [69]	$62,5 \cdot 10^4$ [79]
ITO	4,7 [75]	5000 [80]
ZAO	$\sim 4,0$ [76]	2000 [81]

Tabelle 3.1: Austrittsarbeiten und Leitfähigkeiten der Elektrodenmaterialien.

LADUNGSTRANSPORTER

Als L chertransportsystem wurde N,N,N',N'-Tetrakis(4-methoxyphenyl)-benzidin (*MeO-TPD*) als Matrixmaterial mit hoher Löcherbeweglichkeit, dotiert mit 4% des bereits erwähnten p-Dotanden 2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanochinodimethan (*F₄-TCNQ*) verwendet (Abb. 3.2). Durch die Resonanz des HOMO von *MeO-TPD* mit dem LUMO von *F₄-TCNQ* erreicht diese Kombination einen effizienten Ladungsübertrag, was in einer Leitfähigkeit in der Gr o enordnung 10⁻⁵ S/cm resultiert [26]. Die niedrigen Glasübergangstemperaturen von *MeO-TPD* und *F₄-TCNQ* führen allerdings zu Stabilitätsproblemen beim OLED-Betrieb unter höheren Temperaturen. Daher, und auch aus Gründen der Prozessierbarkeit, wurde noch ein weiteres p-System der Novaled AG verwendet, dessen Substanzen bisher jedoch nicht offen gelegt wurden. Die Matrix *NHT5* und der p-Dotand *NDP2* weisen höhere Glasübergangstemperaturen auf, womit die OLED temperaturstabiler wird. Die elektrischen Eigenschaften beider Systeme unterscheiden sich allerdings nicht wesentlich.

Abbildung 3.2: a) Molekulare Struktur von *F₄-TCNQ*. b) Molekulare Struktur von *MeO-TPD*. c) PL- und Absorptionsspektrum von *MeO-TPD*.

Als Transportsystem für Elektronen wurde 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin (*BPhen*) als Matrixmaterial mit hoher Elektronenbeweglichkeit (Abb. 3.3), 1 : 1 dotiert mit Cäsium verwendet. Die Leitfähigkeit dieses Systems liegt ebenfalls in der Größenordnung 10^{-5} S/cm. BPhen ist jedoch durch die niedrige Glasübergangstemperatur morphologisch instabil und neigt zum Auskristallisieren. Allerdings werden diese Prozesse teilweise durch die Cs-Dotierung unterbunden.

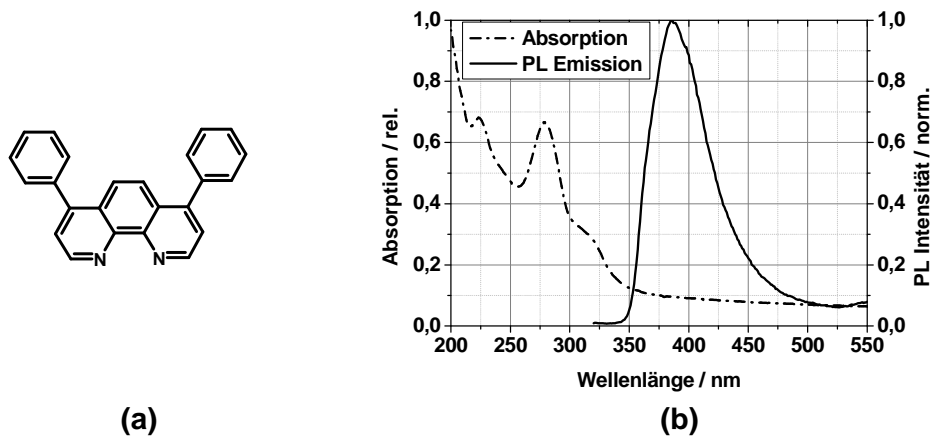


Abbildung 3.3: a) Molekulare Struktur von BPhen. b) PL- und Absorptionsspektrum von BPhen.

Die wichtigsten Eigenschaften der Transportmaterialien sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

Substanz	HOMO/eV	LUMO/eV	S /eV	T_G /°C
MeO-TPD	5,1 [82]	1,9 [83]	2,53	55 [78]
F ₄ -TCNQ	8,34 [84]	5,2 [84]	–	90 [78]
NHT5	5,3 [85]	1,9 [85]	–	145 [78]
NDP2	–	–	–	120 [78]
BPhen	6,46 [82]	2,9 [82]	3,22	62 [86]

Tabelle 3.2: Transport- und Exzitonenniveaus sowie Glasübergangstemperaturen der Substanzen der Transportschichten. Die Singulettenergien S sind aus dem gemessenen PL-Maximum bestimmt.

LADUNGSBLOCKER UND EMITTERMATRIZEN

Die folgenden Substanzen bevorzugen im Ladungsträgertransport jeweils eine bestimmte Ladungsspezies und können, abhängig von der Lage der Transportniveaus und der Größe der Bandlücke, als EBL, HBL oder Matrix für phosphoreszente Emittter eingesetzt werden.

Als Material mit bevorzugter Löcherbeweglichkeit wurden 2,2',7,7'-Tetrakis-(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren (*Spiro-TAD*), N,N'-Di(naphthalen-2-yl)-N,N'-diphenyl-benzidin (α -NPD) und 4,4',4''-Tris(N-carbazol-9-yl)-triphenylamin (*TCTA*) verwendet.

Spiro-TAD (Abb. 3.4) zeichnet sich aufgrund der chemischen Spiro-Verbindung durch eine hohe Glasübergangstemperatur aus, die zu hoher thermischer Stabilität des Materials führt. Wegen des hohen LUMO von 2,3 eV und einem HOMO nahe dessen der Löchertransporter ist es besonders als EBL geeignet.

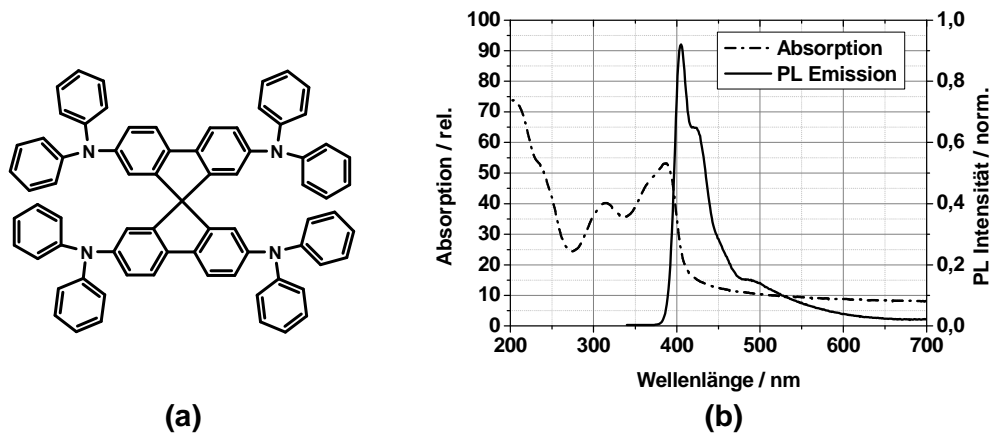


Abbildung 3.4: a) Molekulare Struktur von *Spiro-TAD*. b) PL- und Absorptionsspektrum von *Spiro-TAD*.

Durch das leicht tiefer liegende LUMO des α -NPD (Abb. 3.5) eignet sich diese Substanz sowohl als Matrix insbesondere für rote phosphoreszente Emittter, als auch als Elektronenblocker. Trotz geringer Glasübergangstemperatur von 96 °C ist eine hohe Stabilität der pin-Dioden bei Verwendung dieses Materials erreichbar.

Aufgrund der hohen Bandlücke (Tab. 3.3) von TCTA wird das Material als Matrix für grüne und blaue Triplettemittter verwendet. Im Gegensatz zu α -NPD ist die Triplettenenergie von TCTA (Abb. 3.6) groß genug, damit neben roten auch bei grünen und blauen Emitttern Verluste durch Dexter-Energietransfers vom Emitttertriplett auf das nichtstrahlende Matrixtriplett vermieden werden.

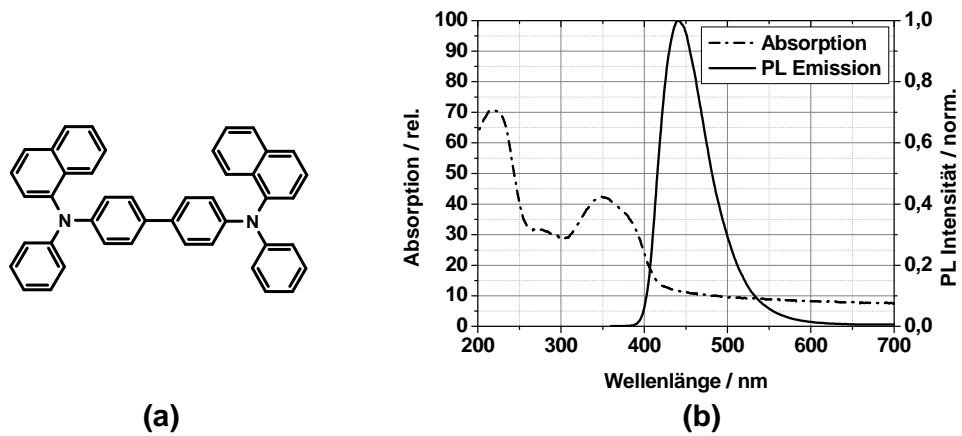


Abbildung 3.5: a) Molekulare Struktur von α -NPD. b) PL- und Absorptionsspektrum von α -NPD.

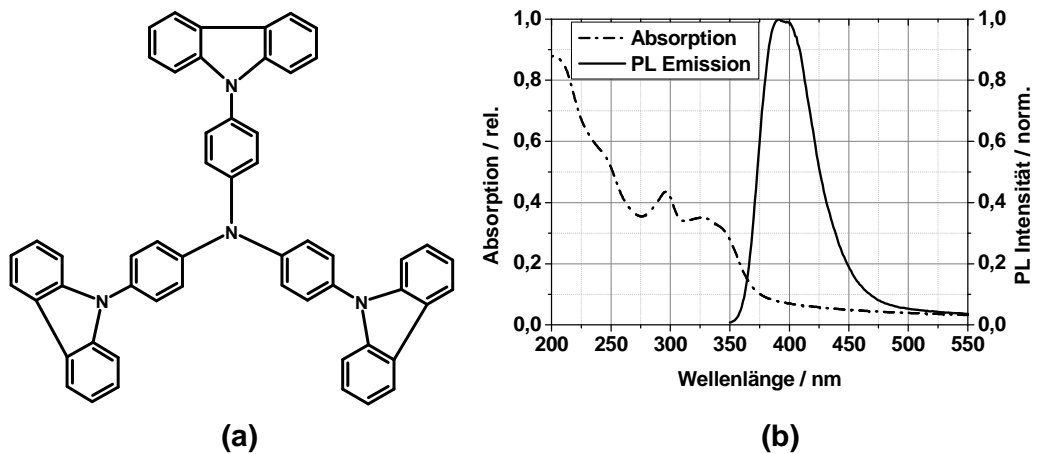


Abbildung 3.6: a) Molekulare Struktur von TCTA. b) PL- und Absorptionsspektrum von TCTA.

Substanz	HOMO/eV	LUMO/eV	S/eV
Spiro-TAD	5,4 [87]	2,3 [87]	3,06
α -NPD	5,4 [82]	2,39 [82]	2,81
TCTA	5,9 [88]	2,7 [88]	3,16

Tabelle 3.3: Transport- und Exzitonenniveaus der löcherleitenden Substanzen. Die Singulettenergien S sind aus dem gemessenen PL-Maximum bestimmt.

Als Material mit bevorzugter Elektronenbeweglichkeit wurden neben dem bereits besprochenen BPhen noch Bis-(2-methyl-8-chinolinolato)-(4-phenylphenolato)-Aluminium(III) ($BAlq_2$), 2,2',2''-(1,3,5-Phenylen)tris(1-phenyl-1H-benzimidazol) ($TPBI$) und Tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq_3) verwendet.

Da BPhen ein tiefes HOMO von 6,4 eV hat, ist es als HBL geeignet. Dabei führt allerdings die morphologische Instabilität des Materials bei Löcherkontakt zu verkürzten Lebensdauern [86].

Das weitaus stabilere $BAlq_2$ (Abb. 3.7) eignet sich aufgrund der tiefen Transportniveaus (3,2 eV LUMO, 6,07 eV HOMO) als Löcherblocker und als Triplettmittermatrix. Das relativ geringe $BAlq_2$ -Triplettniveau begrenzt allerdings den Einsatz auf ausschließlich rote Phosphoreszenz-Emitter. Auch als HBL in der Nähe von grünen oder blauen Triplettmittern können Verluste durch Dexter-Transfer stattfinden.

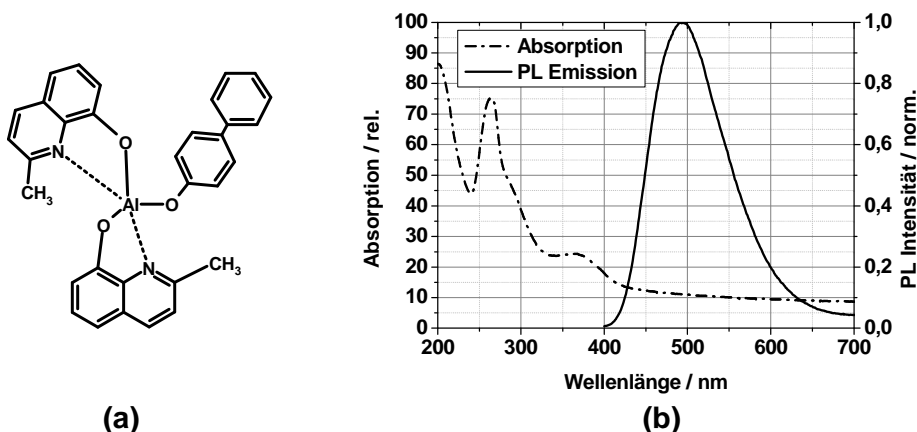


Abbildung 3.7: a) Molekulare Struktur von $BAlq_2$. b) PL- und Absorptionsspektrum von $BAlq_2$.

Durch die hohe Bandlücke von $TPBI$ (Abb. 3.8) wird das Material für grüne und blaue Triplettmitter verwendet, da Dexter-Transfers nicht stattfinden können. Aufgrund eines HOMOs von 6,2 eV (Tab. 3.4) wird $TPBI$ als effizienter Löcherblocker verwendet.

Das relativ hohe HOMO von Alq_3 macht dieses Material als HBL eher unattraktiv. Mit einer niedrigen Singulettenergie von 2,3 eV, was einer Wellenlänge von 540 nm entspricht, wurde Alq_3 früher häufig für eine grüne Emissionsschicht benutzt [3].

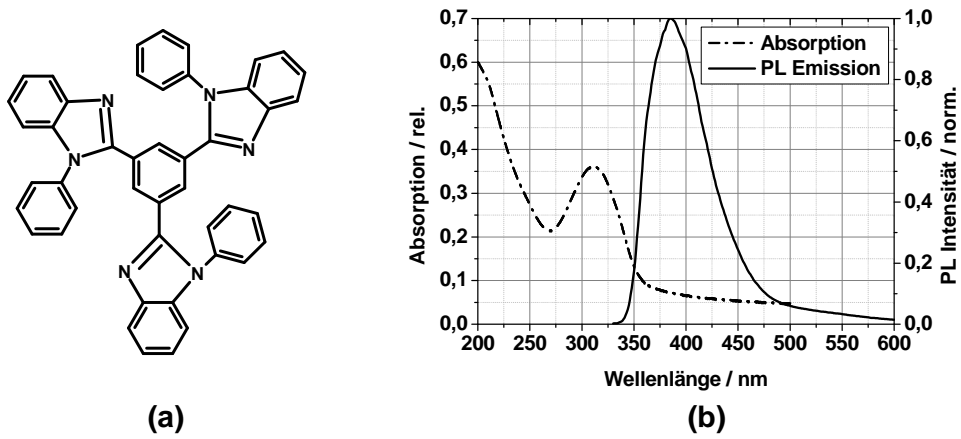


Abbildung 3.8: a) Molekulare Struktur von TPBI. b) PL- und Absorptionsspektrum von TPBI.

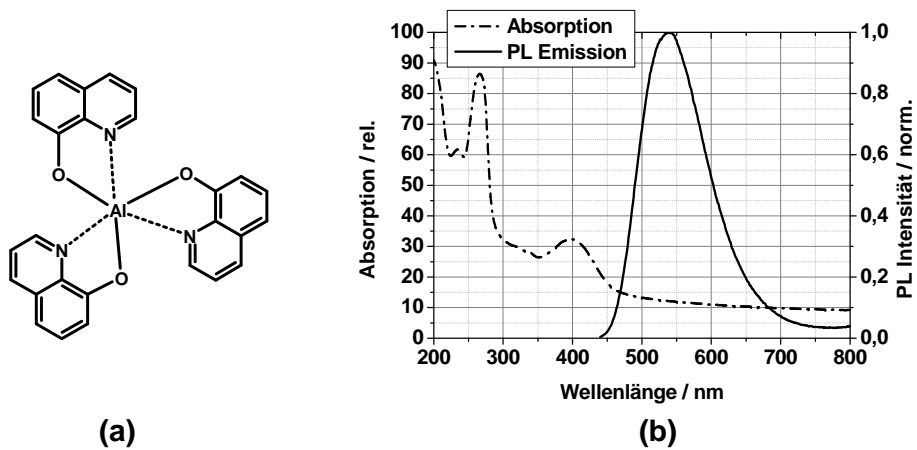


Abbildung 3.9: a) Molekulare Struktur von Alq₃. b) PL- und Absorptionsspektrum von Alq₃.

Substanz	HOMO/eV	LUMO/eV	S/eV
BAlq ₂	6,07 [82]	3,19 [82]	2,51
TPBI	6,2 [89]	2,7 [89]	3,21
Alq ₃	5,8 [90]	3,1 [90]	2,3

Tabelle 3.4: Transport- und Exzitonenniveaus der elektronenleitenden Substanzen. Die Singulettenergien S sind aus dem gemessenen PL-Maximum bestimmt.

EMITTER

Als Emittiermaterial wurden Triplettemitter wie die Iridium-Komplexe Tris(1-phenylisochinolin) iridium(III) ($Ir(piQ)_3$) mit roter Emission ($\lambda_{max} = 630$ nm), Iridium(III)bis(2-methyldibenzo-[f,h]chinoxalin)(acetylacetonat) ($Ir(MDQ)_2(acac)$) mit orange-roter Emission ($\lambda_{max} = 614$ nm), und Tris(2-phenylpyridin) iridium(III) ($Ir(ppy)_3$) mit grüner Emission ($\lambda_{max} = 508$ nm) verwendet. Um Triplet-Triplett-Annihilationen bei zu hoher Emittiermoleküldichte zu vermeiden, werden diese Substanzen in ein Matrixmaterial dotiert. Dieses muss eine entsprechend hohe Bandlücke, bzw. eine größere Triplettenergie als der Emittier, aufweisen, um nichtstrahlende Verlustpfade aufgrund des Dexter-Transfers zu vermeiden. Daher wurden die PL-Spektren nicht am Emittier selbst, sondern dotiert in einer Matrix gemessen. Die große Triplettenergie von TCTA und TPBI ermöglicht deren Einsatz als Matrix für blaue und grüne phosphoreszente Emittier. α -NPD eignet sich dadurch nur für rote Triplettemitter. Die Dotierungskonzentration des Emittiers in der Matrix liegt im Bereich von 8-20 % und wird, falls nicht anders bezeichnet, in Gewichtsprozent (wt. %) ¹ angegeben.

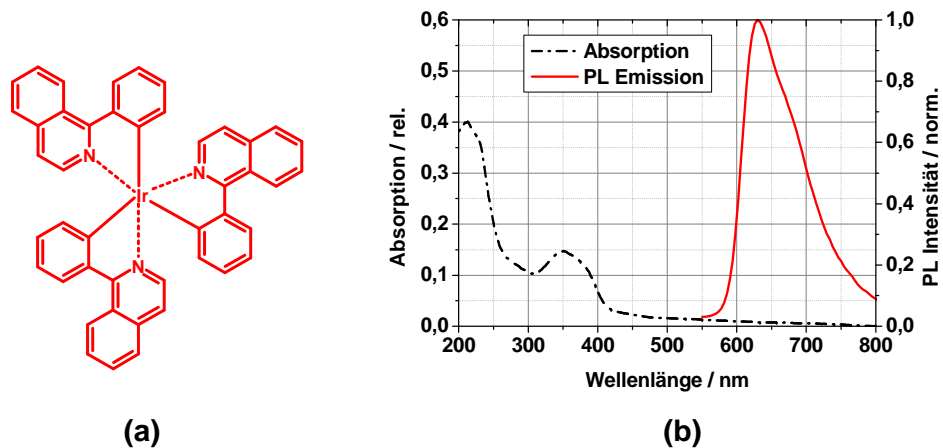


Abbildung 3.10: a) Molekulare Struktur von $Ir(piQ)_3$. b) PL- und Absorptionsspektrum von α -NPD : $Ir(piQ)_3$ (20 %).

¹engl.: weight percent

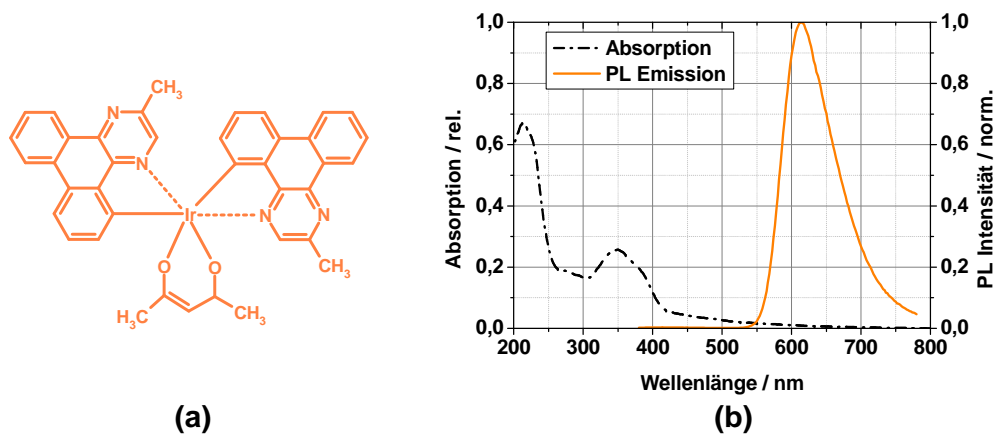


Abbildung 3.11: a) Molekulare Struktur von $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$. b) PL- und Absorptionsspektrum von $\alpha\text{-NPD} : \text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ (20 %).

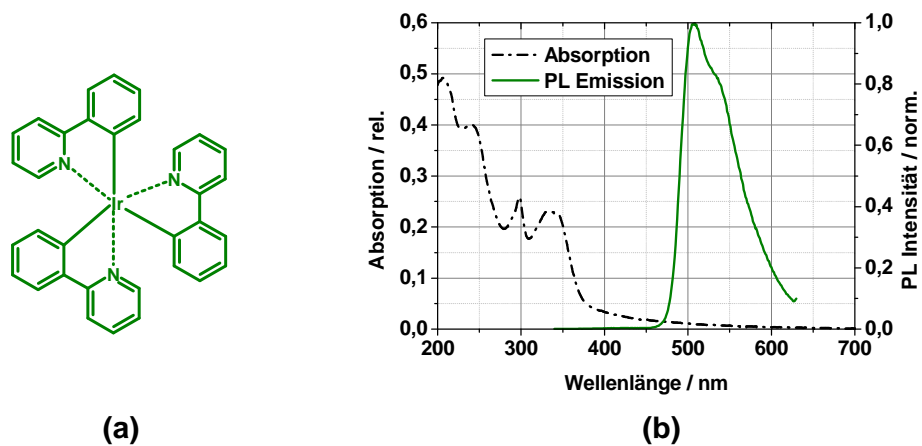


Abbildung 3.12: a) Molekulare Struktur von $\text{Ir}(\text{ppy})_3$. b) PL- und Absorptionsspektrum von TCTA : $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (8 %).

Blaue phosphoreszente Emittter wie Iridium(III) bis[(4,6-di-fluorophenyl)-pyridinate-N,C2']picolinate *FIrpic* [91] sind ebenfalls kommerziell erhältlich. Aufgrund deren großer Instabilität wurden diese jedoch nicht benutzt. OLEDs mit *FIrpic* degradieren bereits während der Kennlinienmessung. Daher wurde der ineffizientere, aber stabile Singulett-emittter 2,2',7,7'-Tetrakis(2,2-diphenyl-vinyl)spiro-9,9'-bifluoren (*Spiro-DPVBi*) für blaue Emission ($\lambda_{max} = 470$ nm) verwendet.

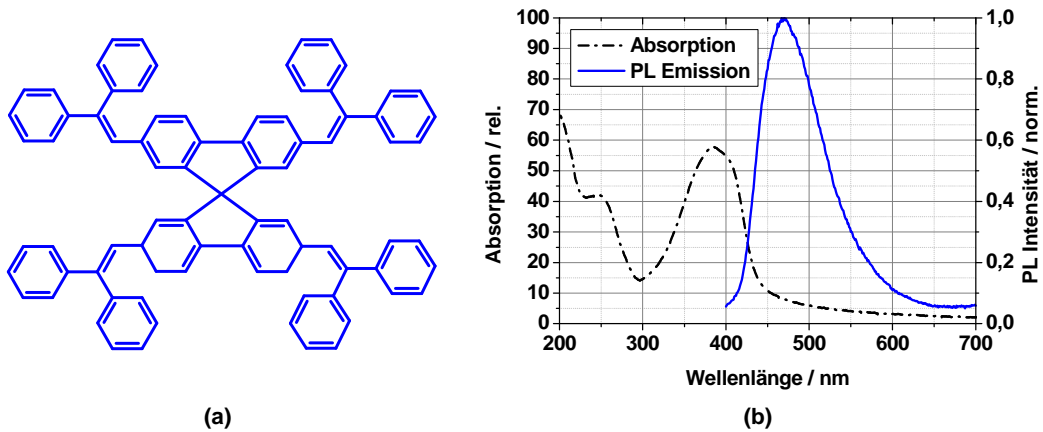


Abbildung 3.13: a) Molekulare Struktur von *Spiro-DPVBi*. b) PL- und Absorptionsspektrum von *Spiro-DPVBi*.

Substanz	HOMO/eV	LUMO/eV	S/eV	T/eV
Ir(piq) ₃	5,03 [92]	3,1 [92]	–	1,97
Ir(MDQ) ₂ (acac)	5,36 [82]	2,75 [82]	–	2,02
Ir(ppy) ₃	5,6 [93]	3,0 [93]	–	2,44
Spiro-DPVBi	5,6 [52]	2,8 [52]	2,64	–

Tabelle 3.5: Transport- und Exzitonenniveaus der Emittersubstanzen. Die Singulett- bzw. Triplettenergien *S*, *T* sind aus dem gemessenen PL-Maximum bestimmt.

3.2 PROBENSTRUKTUR UND PRÄPARATION

Zur Herstellung der Proben standen zwei, im Aufbau unterschiedliche, Anlagen zur Verfügung – das Einkammersystem von *K.J. Lesker* und das Multikammersystem von *BesTec*. Beide arbeiten unter Ultrahochvakuum (*UHV*) mit einem Basisdruck von $p < 10^{-8}$ mbar. Im Multikammersystem wird die Herstellung der verschiedenen Schichten in 6 einzelnen Kammern mit jeweils 4-6 Materialquellen getrennt durchgeführt, wodurch sehr komplexe OLED-Strukturen auf den $2,5 \times 2,5$ cm großen Glassubstraten ermöglicht werden. Der Proben-transfer findet dabei ausschließlich im UHV statt. Der Vorteil des größeren Einkammersystems mit 16 Materialquellen liegt in der wesentlich höheren Anzahl der Proben, die prozessiert werden können. Die größeren Substrate sind mit einer Matrixstruktur versehen und ermöglichen Serien von 4×4 Proben.

Die Art der Probenherstellung unterscheidet sich in beiden Anlagen jedoch nicht. Die in Pulverform vorliegenden organischen Substanzen verdampfen bei Erhitzung im Vakuum und scheiden sich dann als homogene, amorphe Schicht auf dem Glassubstrat ab. Kalibrierte Schwingquarze kontrollieren beim temperaturgeregelten Verdampfen sehr genau die Depositionsrate und die Schichtdicke. Die Verdampfungsraten betragen bei den Transportschichten etwa 1 \AA/s , bei allen anderen organischen Schichten ca. $0,3 \text{ \AA/s}$ und bei den Metallkontakten rund 10 \AA/s . Dotierte Schichten werden durch Koverdampfung aus zwei Quellen hergestellt (Abb. 3.14).

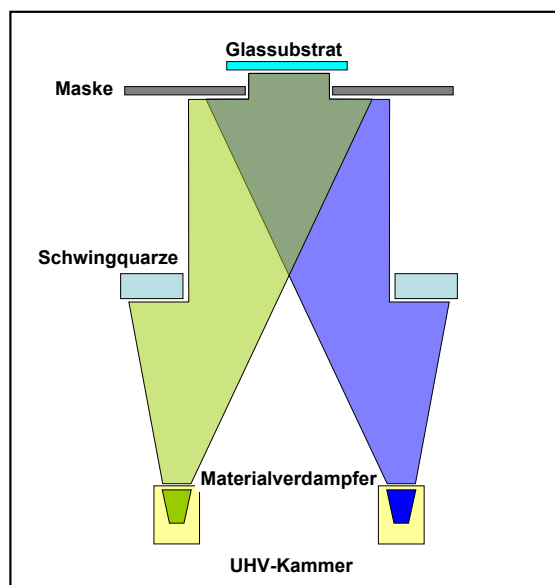


Abbildung 3.14: Herstellung dotierter Schichten durch Koverdampfung zweier organischer Substanzen im Ultrahochvakuum.

Die Schichtdicken der dotierten Ladungstransporter werden der konstruktiven Interferenzbedingung angepasst und variieren je nach Emissionsfarbe zwischen 20-100 nm, um das erste Maximum zu treffen. Damit über den undotierten organischen Schichten möglichst wenig Spannung abfällt, sind die Blockerschichten nur 10 nm, und die Emissionsschicht 10-20 nm dick. Bei den für OLEDs typischen Lichtintensitäten bildet sich ab ca. 60 nm Metallschichtdicke ein optisch geschlossener, reflektierender Film. Die Kathodendicke beträgt deshalb 100 nm.

Da sich Fremdmoleküle in den Substanzen negativ auf Effizienz und Lebensdauer der OLED auswirken, werden die Materialien vor Verwendung durch Temperaturgradienten-Sublimation im Hochvakuum gereinigt [14, 68]. Die bereits mit vier 90 nm dicken ITO-Anoden strukturierten Substrate durchlaufen vor dem Einschleusen in die Anlagen ebenfalls einen mehrstufigen Reinigungsprozess im Ultraschallbad mit mehreren Lösungsmitteln. Die Verdampfung der Organik und der Kathode geschieht durch verschiedene Masken hindurch. Aus dem Überlapp der ITO-Anoden und der Metallkathode ergeben sich vier Dioden auf einer Probe mit einer Fläche von jeweils ca. 7 mm² (Abb. 3.15).

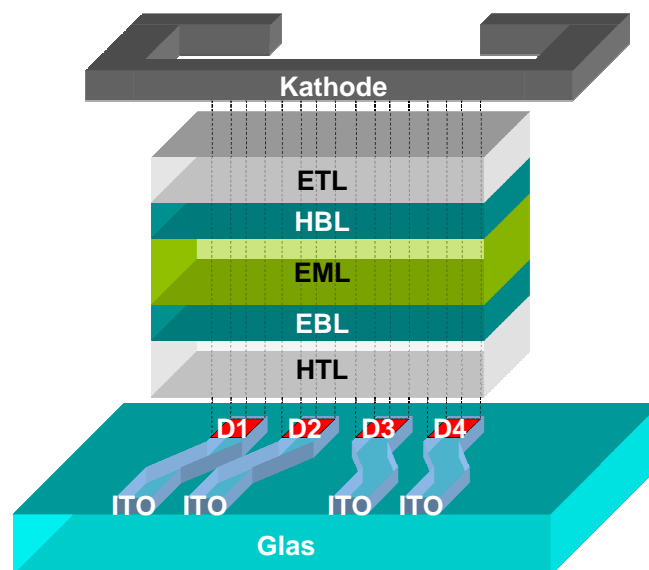


Abbildung 3.15: Experimenteller Probenaufbau mit vier organischen Leuchtdioden. Jeder Überlapp von Anode und Kathode bildet eine aktive strahlende Fläche.

Die fertigen Proben werden in beiden Anlagen nach der Herstellung mit einem Kapselglas und Epoxidharzkleber unter Stickstoff-Atmosphäre luftdicht verschlossen. Im konkaven Kapselglas wird zuvor noch ein hydrophiler *Getter* eingelegt, um letzte Feuchtigkeitsreste aufzunehmen.

3.3 CHARAKTERISIERUNG DER OLEDs

EFFIZIENZMESSUNG

Zur Messung der j - U -Kennlinien der fertigen Proben wurde eine Strom-Spannungsquelle mit Rückmessfunktion vom Typ SMU2400 von *Keithley* benutzt. Die Messung der Leuchtdichte L_v in Vorwärtsrichtung erfolgt beim Multikammersystem in einer separaten UHV-Messkammer über eine kalibrierte Photodiode mit $V(\lambda)$ Charakteristik. Außerdem wird ebenfalls in Vorwärtsrichtung standardmäßig eine spektral aufgelöste $I_e(\lambda)$ -Messung der Emission mit dem Minispektrometer USB2000 von *Ocean Optics* durchgeführt. Im Einkammersystem dagegen werden die Proben zunächst verkapselt. Danach werden die OLEDs unter Normalbedingungen ebenfalls in Vorwärtsrichtung spektral mit einem kalibrierten Spektrometer vom Typ CAS140CT von *Instrument Systems* charakterisiert.

Aus diesen Messgrößen werden dann die für Leuchtelemente typischen Effizienzgrößen berechnet. Der Index v steht dabei für *visible* und kennzeichnet die photometrischen Größen, bei denen die spektrale Empfindlichkeit des menschlichen Auges mit eingeht. Der Index e steht für *energetic* und stellt radiometrische Größen dar. Mit A als OLED-Fläche und der für monochrome OLEDs gültigen Randbedingung der ausschließlichen Amplitudenabhängigkeit des Emissionsspektrums vom Strom, ergibt sich für die Stromeffizienz η_c in Vorwärtsrichtung

$$\eta_c(j) = \frac{I_v^{\vartheta_0}}{jA} = \frac{L_v^{\vartheta_0}}{j} \quad \left[\frac{\text{cd}}{\text{A}} \right]. \quad (3.1)$$

Damit stellt die Stromeffizienz eine direktionale, photometrische Größe dar. Bei der Leistungseffizienz η_p hingegen werden die mit $V(\lambda)$ gewichteten Spektren $I_e(\vartheta, \lambda)$ über die gesamte emittierende Vorwärtshemisphäre integriert. Es gilt:

$$\eta_p(U, j) = \frac{2\pi K_m}{UjA} \iint_{\vartheta, \lambda} I_e(\vartheta, \lambda) V(\lambda) \sin \vartheta d\vartheta d\lambda \quad \left[\frac{\text{lm}}{\text{W}} \right]. \quad (3.2)$$

Das Emissionsverhalten von monochromen Standard-OLEDs vom Typ Glas/ITO/Organik/Metall folgt einer Lambertschen Intensitätswinkelverteilung

$$I(\vartheta, \lambda) = I^{\vartheta_0}(\lambda) \cos \vartheta. \quad (3.3)$$

Dadurch vereinfacht sich Formel 3.2 zu

$$\eta_p(U, j) = \frac{\pi L_v^{\vartheta_0}}{Uj}, \quad (3.4)$$

womit die Leistungseffizienz allein durch die Vorwärtsmessung bestimmt werden kann. Ähnlich verhält es sich mit der Quanteneffizienz η_q , wobei hier die Spektren nicht mit der Augenempfindlichkeitskurve gewichtet werden. η_q ist also eine integrative, energetische Größe und ergibt sich aus dem Quotienten der Emissionsphotonenrate \dot{n}_γ und der Stromelektronenrate \dot{n}_e

$$\eta_q(j) = \frac{2\pi e}{jAhc} \iint_{\vartheta \lambda} \lambda I_e(\vartheta, \lambda) \sin \vartheta d\vartheta d\lambda \quad \left[\frac{\%}{100} \right], \quad (3.5)$$

bzw. bei Lambertschen Abstrahlungsverhalten aus

$$\eta_q(j) = \frac{\pi e}{jAhc} \int_{\lambda} \lambda I_e^{\vartheta_0}(\lambda) d\lambda. \quad (3.6)$$

Die Quanteneffizienz kann also unter Lambertscher Näherung ebenfalls durch die Vorwärtsmessung berechnet werden (Details zur Herleitung s. Anhang A). OLEDs mit erhöhter Kavität etwa weisen jedoch andere Abstrahlungscharakteristika auf. Dann sind die beiden integrativen Größen η_p und η_q nur mit den Formeln 3.2 und 3.5 berechenbar. Diese verlangen zusätzliche, spektral aufgelöste Winkelabhängigkeitsmessungen. Dazu wurde ein Goniometer der Firma *Noval* benutzt. Abbildung 3.16 zeigt das Messprinzip des Gerätes. Die Proben wurden komplett bis auf die zu messende aktive Fläche mit schwarzem Klebeband verdeckt, so dass sich keine Fehlmessungen durch Abstrahlung aus den Substratkanten oder Reflexionen am Verkapselungsglas ergeben können.

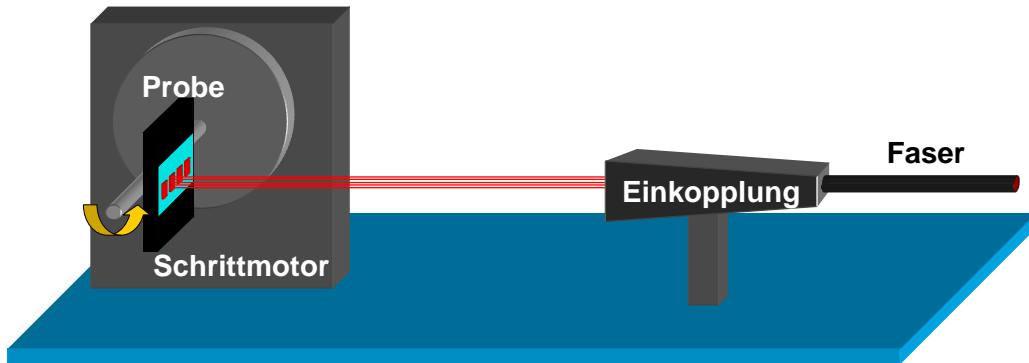


Abbildung 3.16: Experimenteller Aufbau des Goniometers zur Bestimmung der Winkelverteilung der Emissionsspektren. Die Proben werden dabei bis auf die aktive Fläche abgedeckt, um Fehlmessungen durch Emission aus den Substratkanten zu vermeiden.

Um die Gültigkeit der berechneten Effizienzwerte zu kontrollieren, wurden zusätzliche Integrationsmessungen in der Ulbrichtkugel von *Noval* durchgeführt. Die Datennahme erfolgte dabei ebenfalls mit dem kalibrierten Spektro-

meter CAS140CT. Das Messprinzip der Ulbrichtkugel zeigt Abbildung 3.17. Da eine Relativmessung vorgenommen wird, muss die Kugel zunächst mit einer geeichten Lampe kalibriert werden. Nach der gewonnenen Selbstabsorption der Kugel mit zentral montierter Probe, deren Substratkanten wieder verdeckt sind, erfolgt dann die Emissionsmessung der OLED. Die Einkopplungsfaser des Spektrometers ist dabei optisch von der Emission der Probe getrennt, so dass nur das von den Kugelwänden reflektierte Licht detektiert wird. Aus dem so gemessenen Strahlungsfluss kann dann direkt die Leistungs- und Quanteneffizienz bestimmt werden.

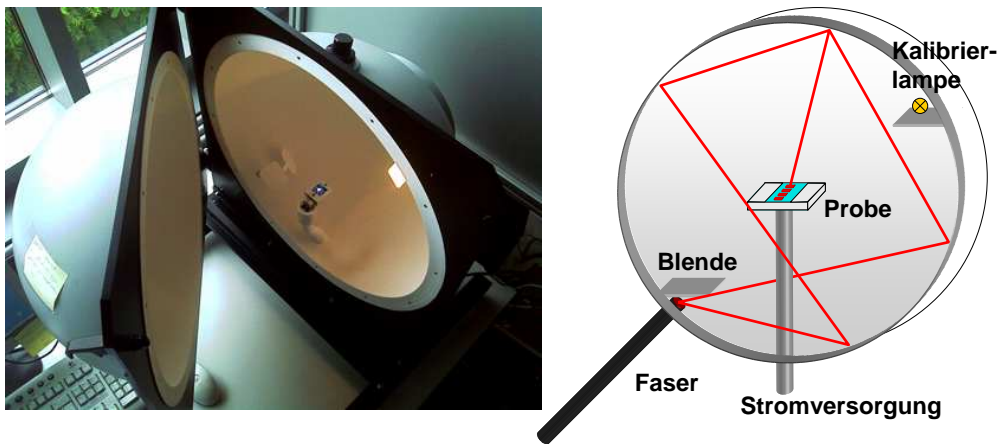


Abbildung 3.17: Experimenteller Aufbau der Ulbrichtkugel zur Messung der integrierten Effizienzgrößen - der Leistungseffizienz und der externen Quanteneffizienz. Die Proben werden hier ebenfalls bis auf die aktive Fläche abgedeckt, um Fehlmessungen durch Emission aus den Substratkanten zu vermeiden.

LEBENSDAUERMESSUNG

Für die Untersuchung der intrinsische Degradation der OLEDs standen zwei, im Prinzip sehr ähnliche, Lebensdauermesssysteme zur Verfügung – das ADwin-Pro von *Jäger Computergesteuerte Messtechnik* und ein Racksystem von *Novalied*. Jedes System besteht aus 16 getrennt ansteuerbaren Messboxen für je eine Probe. Die Emissionsdatennahme der OLEDs erfolgt über Photodioden. Da die zusätzlich injizierten Ladungsträger im Wesentlichen die intrinsische Degradation bestimmen, werden die Proben bei konstantem Strom betrieben. Zusätzlich können die vier OLEDs einer Probe mit unterschiedlich konstanten Strömen betrieben werden, wodurch sich die Lebensdauerabhängigkeit einer Schichtstruktur vom Strom bzw. von der Helligkeit bestimmen lässt. Das Standard-Messintervall beträgt bei beiden Messsystemen 10 min. Der Vorteil

des ADwin-Pro-Systems liegt in der autarken Datenspeicherung in einem internen 10Mb Speicher. Dadurch wird nicht zwingend ein Computer zur Datennahme benötigt, womit eine höhere Ausfallsicherheit bezüglich der Datenerfassung gewährleistet werden kann. Das Racksystem hingegen wurde direkt hinsichtlich der Bedürfnisse der Untersuchung der OLED-Degradation entwickelt. Des Weiteren ist es wesentlich preisgünstiger. Da das ADwin-Pro-System sich am Standort des Multikammersystem befindet, konnten 8 der 16 Messboxen in der mit Stickstoff gefüllten Einschleusungskammer montiert werden. Auf diese Weise ist es möglich, auch die Degradation von unverkapselten OLEDs zu vermessen. Weiterhin stehen für den gesamten Messprozess der DC^2 und der AC^3 Betriebsmodus zur Verfügung, d.h. die OLED kann während der Messung der Degradation unter Gleich- oder Wechselstrom betrieben werden. Bei den hier untersuchten Proben wurden ausschließlich mit Gleichstrom gearbeitet.

BESTIMMUNG DER TRANSPORTNIVEAUS

Die Photoelektronenspektroskopie (UPS^4) [94, 95] sowie die Röntgenelektronenspektroskopie (XPS^5) [94, 96] sind wichtige Untersuchungen zur Messung der energetischen Lage der Ladungstransportniveaus und somit deren Einfluss auf den Ladungsbalancefaktor γ . Sämtliche Messungen dazu wurden von Dipl. Phys. Selina Olthof am IAPP durchgeführt.

Beide Verfahren nutzen die Bestrahlung und Anregung einer zu untersuchenden Probe mit Photonen im UHV, wobei sich beide Methoden durch die Energie $h\nu$ der anregenden Photonen unterscheiden. Bei UPS erzeugt eine Helium-Gasentladungslampe Photonen einer Energie von 21, 22 eV; bei XPS sind es Photonen einer Röntgenquelle mit Energien von 1, 486 keV. Die Strahlung dringt in beiden Fällen mehrere μm in die Schicht ein. Basierend auf dem photoelektrischen Effekt werden dabei Elektronen aus dem Probenmaterial herausgeschlagen. Die freie Weglänge der herausgelösten Elektronen hängt von deren Energie ab und beträgt $\sim 5 \text{ \AA}$ bei UPS und $\sim 2 \text{ nm}$ bei XPS [97]. Damit lässt sich insbesondere die Oberfläche des Festkörpers untersuchen. Abbildung 3.18 zeigt den experimentellen Aufbau beider spektroskopischer Methoden. Die herausgelösten Elektronen werden durch eine Spannung von -10 V zwischen Probe und Detektor (Phoibos HSA 3500 von *Specs*) beschleunigt und dann bezüglich der kinetischen Energie analysiert.

Aufgrund der höheren Photonenenergien kann mit XPS die Lage der Rumpfstände untersucht werden. Die Methode reagiert auf die Verschiebung von kernnahen Elektronen-Orbitalen, induziert durch Veränderungen der chemi-

²engl.: Direct Current

³engl.: Alternating Current

⁴engl.: Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy

⁵engl.: X-ray Photoelectron Spectroscopy

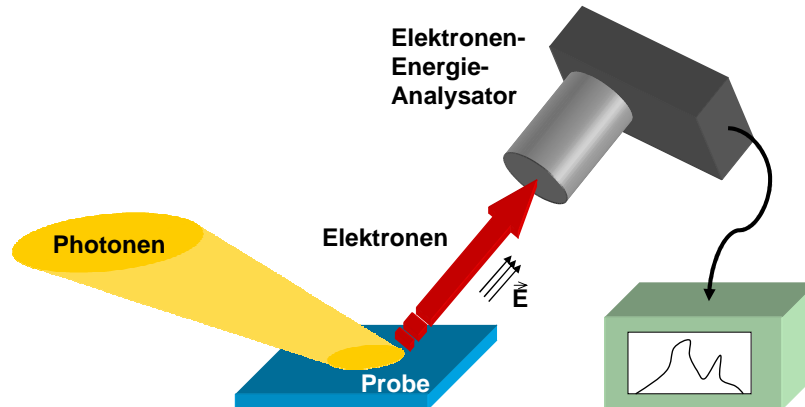


Abbildung 3.18: Experimenteller Aufbau und Messprinzip der UPS- und XPS-Methode. Durch die photonische Anregung der Probe werden aus dem Material Elektronen herausgeschlagen und bezüglich der kinetischen Energie analysiert.

schen Bindungen der Moleküle. Das gewonnene UPS-Spektrum dagegen gibt die Zustandsdichte der delokalisierten Valenzniveaus des untersuchten Materials wieder. Je schwächer die Elektronen gebunden sind, desto größer ist die kinetische Energie, mit der sie den Detektor erreichen. Im UPS-Spektrum ergeben sich neben der Verteilung der Elektronendichte in den Valenzniveaus zum Teil auch Signale von schwächer gebundenen Rump fzuständen. Die Verteilung ist überlagert vom Hintergrundsignal der Sekundärelektronen. Dabei handelt es sich um Elektronen, die durch Streuung einen Teil ihrer kinetischen Energie verlieren, bevor sie den Festkörper verlassen.

Mit der UPS-Methode lässt sich an Metall/Organik-Proben insbesondere die energetische HOMO-Lage der organischen Substanz gut bestimmen. Zunächst wird dabei die Austrittsarbeit Φ des Metallsubstrates gemessen, welche in dem Falle der Fermienergie E_F entspricht. Die beiden Grenzen des UPS-Spektrums werden definiert als HBEC⁶ und HC⁷. Die Elektronenbindungsenergie E_B wird dann auf die Fermienergie normiert. Daraus ergibt sich für die Austrittsarbeit (siehe Abb. 3.19)

$$\Phi = h\nu - \text{HBEC}_{\text{Met}} . \quad (3.7)$$

Danach wird eine organische Substanz auf der Probe aufgebracht und eine weitere Messung durchgeführt. Die Austrittsarbeit entspricht dann dem Ionisierungspotential IP bzw. der HOMO-Energie des organischen Materials.

⁶engl.: High Binding Energy Cutoff

⁷engl.: HOMO Cutoff

Durch die Bildung eines Grenzflächendipols (ID^8) resultiert eine Verschiebung der Vakuumenergie, welche sich in einer Verschiebung des HBEC gegenüber dem des Metalls erkennen lässt. Es gilt demnach (siehe Abb. 3.19):

$$IP = h\nu - (HBEC_{Org} + HC_{Org}) \quad (3.8)$$

$$ID = HBEC_{Met} - HBEC_{Org} . \quad (3.9)$$

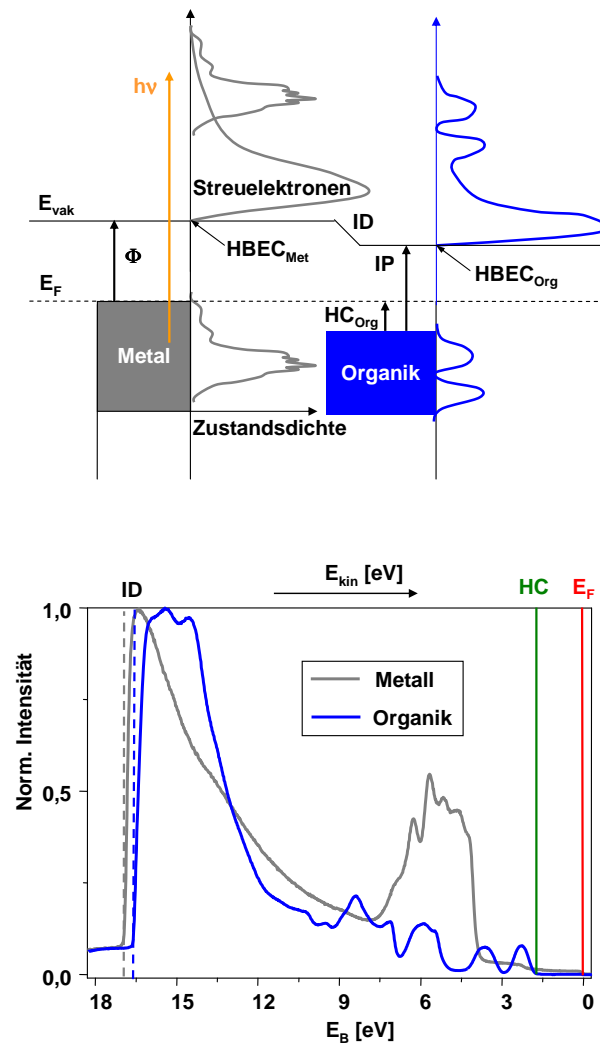


Abbildung 3.19: Typische UPS-Spektren (unten) einer Metall- und Metall/Organik-Probe, aus denen die elektronische Struktur der Schichtkombination abgeleitet werden kann (oben) [98].

⁸engl.: Interface Dipole

Für weitere Details zu XPS und UPS sei hier auf die Literatur verwiesen [94, 99]. Für die Bestimmung der LUMO-Lage ist es üblich, die langwellige Kante des Absorptionsspektrums zu betrachten. Die so ermittelten Energiewerte der Transportniveaus entsprechen allerdings nur der optischen Bandlücke und vernachlässigen daher die Exzitonenbindungsenergie.

OBERFLÄCHENMESSUNG

Da in dieser Arbeit teilweise raue Schichten zur Lichtauskopplungserhöhung in die OLEDs implementiert wurden, war eine Charakterisierung der Morphologie solcher Schichten zwingend. Deren Oberflächen wurden daher mit der *AFM*⁹-Methode vermessen.

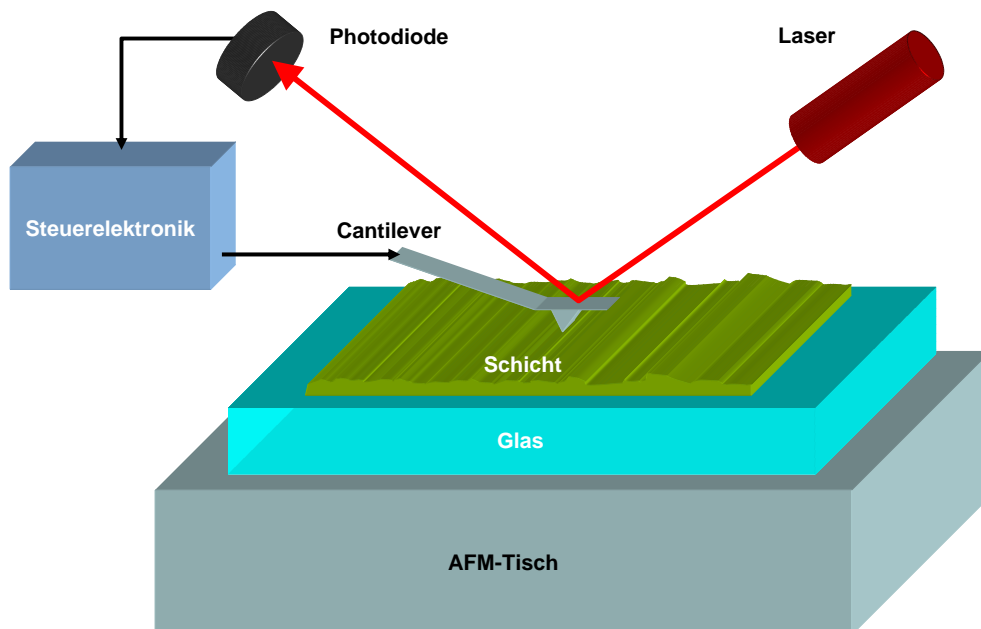


Abbildung 3.20: Messprinzip eines AFM. Durch veränderte atomare Kräfte aufgrund der Topographie erfolgt eine Änderung der Schwingung des Cantilevers. Diese Änderung wird durch die Reflexion eines Laserstrahls detektiert, womit sich ein Abbild der Oberfläche der Probe ergibt.

Das Messprinzip basiert auf der mechanischen Abtastung von Oberflächen und der Messung atomarer Kräfte. Dabei wird eine am mikroskopisch kleinen, schwingenden Cantilever¹⁰ befestigte Nadel rasterartig über die Oberfläche ei-

⁹engl.: Atomic Force Microscopy

¹⁰engl.: Blattfeder

ner Probe geführt (Abb. 3.20). Bei Änderung des Abstandes zur Probenoberfläche durch dessen Topographie wird eine Änderung der Schwingung des Cantilevers aufgrund der veränderten atomaren Kräften induziert, welche optisch registriert wird. Die Auflösung des entstehenden Bildes wird hauptsächlich durch den Krümmungsradius der Nadelspitzen bestimmt. Typischerweise können Objekte im Bereich von ~ 1 nm ausgemacht werden. Die Bewegung der Nadel erfolgt mit Piezokristallen, woraus sich ein Bildbereich von $15 \times 15 \mu\text{m}$ ergibt.

In der Multikammeranlage wurden die zu untersuchenden Schichten auf ein ca. 5×5 mm Glassubstrat gedampft, welches mit Hilfe von vakuumtauglichen Klebeband auf einem metallischen AFM-Probenhalter befestigt war. Die Vermessung erfolgte anschließend an Luft mit einem AFM Nanoscope IIIa von *Digital Instruments (Veeco Metrology Group)*.

MESSUNG OPTISCHER SCHICHTEIGENSCHAFTEN

Weiterhin ist es für die Lichtauskopplungserhöhung notwendig, einige optische Eigenschaften von organischen oder Elektrodenschichten zu bestimmen. Typisch waren dafür Proben einer Einzelschicht des betreffenden Materials, aufgedampft auf einem Glassubstrat. Die Transmission und Reflektion der Probe wurde dann gegen einen Referenzlichtstrahl an dem Gerät MPC3100 von *Shimadzu* gemessen.

MESSUNG CHEMISCHER PROBENEIGENSCHAFTEN

Zur Klärung der intrinsischen Degradation von OLEDs wurden organische Schichten auf ihre chemische Struktur und Reaktivität hin untersucht. Dabei wurde das Massenanalyseverfahren *LDI-TOF*¹¹ angewendet [100], welches zur Analyse von Polymerketten und Proteinen gebräuchlich ist [101, 102]. Es wird hierbei angenommen, dass sich die elektrisch induzierte intrinsische Degradation der OLEDs zu der optischen Laser-induzierten Degradation organischer Schichten ähnlich verhält. Sämtliche Messungen dazu wurden von Dipl. Chem. Sebastian Scholz (IAPP) durchgeführt. Zunächst werden die zu analysierenden organischen Schichten auf besondere metallische LDI-Targets¹² der Firma *Bruker Daltonics* im Multikammersystem aufgedampft. In der LDI-Anlage Bruker Daltonics Biflex IV erfolgt dann ein gepulster Laserbeschuss (Pulslänge 3-5 ns) des Analyten (Spotgröße $0,01 \text{ mm}^2$) mit Energien von $120 \mu\text{J}/\text{Pulse}$ und 337 nm Wellenlänge, woraufhin dieser ionisiert (Abb. 3.21). Die Zerfallsprodukte werden in einem elektrischen Feld unter 19 kV beschleunigt und dann mittels

¹¹engl.: Laser Desorption/Ionisation - Time Of Flight

¹²Probenträger

eines Autoflex TOF Tandem Massenspektrometers von *Bruker* hinsichtlich ihrer Masse charakterisiert. Für die Flugzeit t_{TOF} der Ionen gilt

$$t_{TOF} \sim \sqrt{\frac{m}{z}} \quad (3.10)$$

mit m als Masse der Fragmente und z als deren Ladungszahl.

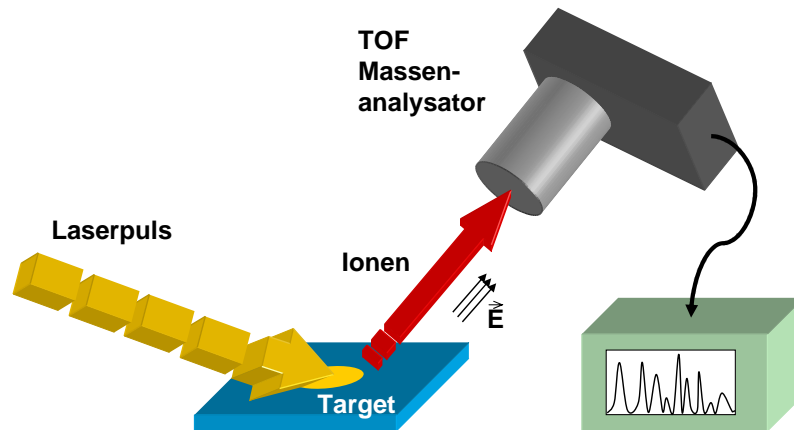


Abbildung 3.21: Experimenteller Aufbau und Messprinzip der LDI-TOF-Methode. Durch einen gepulsten Laser werden Ionen aus der Probe herausgeschlagen und auf ihre Masse hin analysiert.

4 INTERNE QUANTENEFFIZIENZ

In diesem Kapitel werden die Einflussfaktoren der internen Quanteneffizienz anhand der gewonnenen experimentellen Ergebnisse diskutiert. Neben der Erhöhung der Strahlungseffizienz η_r durch Sublimationsreinigung des Emitttermaterials wird insbesondere auf die Ladungsbalance γ roter OLEDs basierend auf den phosphoreszenten Farbstoffen $\text{Ir}(\text{piq})_3$ und $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ eingegangen.

4.1 FAKTOREN DER INTERNEN QUANTENEFFIZIENZ

Während der letzten Jahre unterlagen die organische Leuchtdioden einer schnellen Entwicklung [88, 103–105]. Inzwischen erreichen die besten Bauteile dieser Art nahezu 100 % interne Quantenausbeute, was für planare Strukturen ohne Auskopplungsverbesserung einer externen Quanteneffizienz von 20 % entspricht [45, 83]. Die meisten dieser hocheffizienten Dioden emittieren grünes Licht, da sehr frühzeitig der stabile und effiziente Emittter $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ gefunden wurde [9, 106, 107]. Jedoch bedingen Vollfarbendisplays [108, 109] oder weiße Beleuchtungsanlagen [110] eine Emission über das gesamte Farbspektrum. Wenngleich auch rote [111, 112], blaue [113, 114] und weiße OLEDs [115, 116] ebenfalls einer schnellen Entwicklung unterlagen, stellt die verlustfreie Konversion aller generierten Exzitonen immer noch eine große Herausforderung in solchen organischen Bauteilen dar [117, 118]. In den folgenden Abschnitten wird auch für andere Farben gezeigt, wie das Erreichen hoher Quantenausbeute im Allgemeinen vom Grundverständnis über Ladungsverteilung und Exzitonendynamik der jeweiligen OLED-Struktur abhängt. Ein detailliertes Verständnis der Prozesse Ladungstransport, Leckströme, Exzitonformation, Exzitonendiffusion und Exzitonenauslöschungsmechanismen ist für das Entwerfen von effizienten und langzeitstabilen Hochleistungsstrukturen essentiell [44, 56]. Nach Formel 2.28 aus Kapitel 2.6 wird die interne Quanteneffizienz einer OLED von drei Faktoren bestimmt: der Rekombinationseffizienz η_r des Emitttermaterials, dem Exziton-Spin-Faktor χ und dem Ladungsbalancefaktor γ .

REKOMBINATIONSEFFIZIENZ η_r

Die Rekombinationseffizienz ist eine intrinsische Eigenschaft des Emittermaterials und liegt idealerweise bei Eins. Da η_r von der chemischen Struktur bestimmt wird, lässt sich im Normalfall die Strahlungseffizienz physikalisch nicht beeinflussen. Entscheidend ist allerdings die Reinheit des Farbstoffes, wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird.

EXZITON-SPIN-FAKTOR χ

Um Singulett- und Triplettexzitonen, welche im Verhältnis 1 : 3 bei elektrischer Anregung erzeugt werden, für die strahlende Rekombination zu nutzen, wurden 1998 von Baldo *et al.* phosphoreszente Farbstoffe eingeführt, womit sich der Exziton-Spin-Faktor χ auf Eins maximiert [6]. Deshalb werden heute, und insbesondere in dieser Arbeit, fast ausschließlich phosphoreszente Emittler benutzt.

Aufgrund der längeren Lebensdauer der Triplets $\sim 10^{-6}$ s verglichen mit der von Singulets $\sim 10^{-9}$ s kommt es allerdings zur Triplett-Triplett-Auslöschung. Deshalb werden phosphoreszente Emittler in eine ladungstransportierende organische Matrix dotiert, um eine räumliche Separation und damit eine Reduktion der TTA zu erreichen [6, 106, 111, 119]. Durch die strahlende Rekombination von Singulett- und Triplettexzitonen bei dieser phosphoreszenten Emitterspezies werden interne Quanteneffizienzen von bis zu 100 % erreicht [44, 88, 104].

LADUNGSBALANCEFAKTOR γ

Der Ladungsbalancefaktor beschreibt die Wahrscheinlichkeit der Bildung eines Exzitons beim Aufeinandertreffen eines injizierten Elektrons und eines Loches. Durch die geringen Ladungsträgerbeweglichkeiten der organischen Schichten zeigten die frühen phosphoreszenten OLEDs niedrige γ -Werte. Hohe Effizienzen wurden meist nur bei kleinen Strömen bzw. Helligkeiten erzielt und wiesen einen starken Effizienzabfall über die Leuchtdichte auf (*Roll-Off*). Weiterhin benötigten die meisten dieser hocheffizienten phosphoreszenten OLEDs hohe Betriebsspannungen. Daher wurden 1998 von Blochwitz *et al.* [7], gefolgt von Kido und Matsumoto [37], dotierte Transportschichten eingeführt. Zhou *et al.* zeigte später Ir(ppy)₃-basierende pii-OLEDs mit deutlich reduzierten Spannungen [9]. Um den Ladungshaushalt weiter zu verbessern, wurde später, analog zur p-Seite, eine dotierte n-Schicht in die OLED eingebaut, was in wesentlich steileren Strom-Spannungskennlinien und höherer Effizienz mit reduziertem Abfall resultierte [107, 120, 121]. OLEDs, die auf dotierten Transportschichten, also auf dem pin-Konzept basieren [30, 121, 122], erreichen sehr niedrige Betriebsspannungen nahe am thermodynamischen Limes [39]. Dies erhöht vor

allein die Leistungseffizienz der Dioden [26].

Weiterhin ist dabei wichtig, dass beide Ladungsspezies zu gleicher Anzahl in der Emissionsschicht ankommen. Dies ist nicht der Fall, wenn die Beweglichkeit von Löchern und Elektronen in der OLED ein starkes Ungleichgewicht aufweist. Dann wandern die bevorzugt transportierten Ladungsträger vermehrt ohne Exzitonbildung durch das gesamte Bauteil, was zu einer geringen Quanteneffizienz führt. Demnach sollte möglichst eine Ambipolarität in der pin-OLED geschaffen werden, sodass eine ähnliche Ladungsdichte von Elektronen und Löchern in der Emissionsschicht herrscht. Dies kann mit dem Abbau von Energiebarrieren für schlecht transportierte Ladungsträger erreicht werden. Mittels dem Aufbau energetischer Barrieren für die bevorzugt transportierte Ladungsspezies kann deren Anzahl in der Emissionsschicht reduziert werden. Beide Methoden führen zu einer besseren Ladungsbalance. Durch Injektions- und Blockerschichten mit einer günstigen Lage der Transportniveaus kann γ stark erhöht werden, wie in den folgenden Abschnitten gezeigt wird.

Ein weiterer Ansatz, um Ambipolarität mit $\gamma = 1$ zu erreichen, ist die Einführung einer doppelten Emissionsschicht (*D-EML*), bei der der Farbstoff in zwei angrenzende Matrixmaterialien unterschiedlicher Ladungsbeweglichkeit dotiert wird. Eine grüne (CIE 0,29; 0,64), Ir(ppy)₃-basierende pin-OLED mit D-EML wurde 2004 von He *et al.* eingeführt [83]. Neben den dotierten Transportschichten (MeO-TPD : F₄-TCNQ als HTL und BPhen : Cs als ETL) und den Ladungsblockern (Spiro-TAD und BPhen), wurde TCTA als löcherleitende Matrix, und TAZ¹ als elektronenleitende Matrix, dotiert mit Ir(ppy)₃ als Doppelemmissionsschicht benutzt. Dieser Ansatz führt zu einem ambipolaren Charakter des EML und einer breiten, zentralen Rekombinations- und Emissionszone. Dadurch werden die Ansammlung von Exzitonen an den umgebenden Blockern und die daraus folgenden Lösprozesse wie TPA und TTA unterdrückt. Da Ir(ppy)₃ eine sehr hohe Rekombinationseffizienz besitzt, sind in dieser Struktur alle Parameter aus Gleichung 2.28 maximiert, was in einer externen Quanteneffizienz von 20 % bei 100 cd/m² (entspricht $\eta_i = 100$ %) und einem reduzierten Effizienzabfall im Vergleich mit einer Einzelemmissionsschicht (S-EML) resultiert. Durch die niedrige Betriebsspannung der dotierten pin-OLED von nur 2,95 V bei 100 cd/m² werden ebenfalls sehr hohe Leistungseffizienzen von 77 lm/W erreicht.

¹3-(4-biphenyl)-4-phenyl-5-tert-butylphenyl-1,2,4-triazol

4.2 FARBSTOFFFREINHEIT UND REKOMBINATIONSEFFIZIENZ

Ein hoher Fremdstoffgehalt in den organischen Stoffen wirkt sich entscheidend negativ auf Effizienz und Stabilität der OLED aus [123]. Eine sehr effektive Methode zur Separation von Verunreinigungen vom Festkörper ist die Vakuum-Temperaturgradienten-Sublimation. Dabei wird der verschiedene Dampfdruck von Material und Fremdstoffen ausgenutzt [124].

Der Einfluss der Sublimation des phosphoreszenten Emittermaterials $\text{Ir}(\text{piq})_3$ wurde anhand der Effizienz von pin-OLEDs mit demselben Emitter untersucht. Die Schichtstruktur zwischen dem ITO- und Al-Kontakten besteht aus 75 nm NHT5 : NDP2 und 45 nm BPhen : Cs als HTL und ETL, sowie 10 nm α -NPD und 10 nm BPhen als EBL und HBL. Die 20 nm dicke Emissionsschicht bildet das Matrixmaterial α -NPD, dotiert mit 20 % $\text{Ir}(\text{piq})_3$. Aufgrund der dotierten Transportschichten besitzen diese pin-Bauteile niedrige Betriebsspannungen von etwa 3,2 V bei 100 cd/m^2 . Es erfolgt ein Vergleich von OLEDs mit unsublimiertem $\text{Ir}(\text{piq})_3$ -Material wie es vom Hersteller geliefert wurde, und einfach sublimiertem Farbstoff [68].

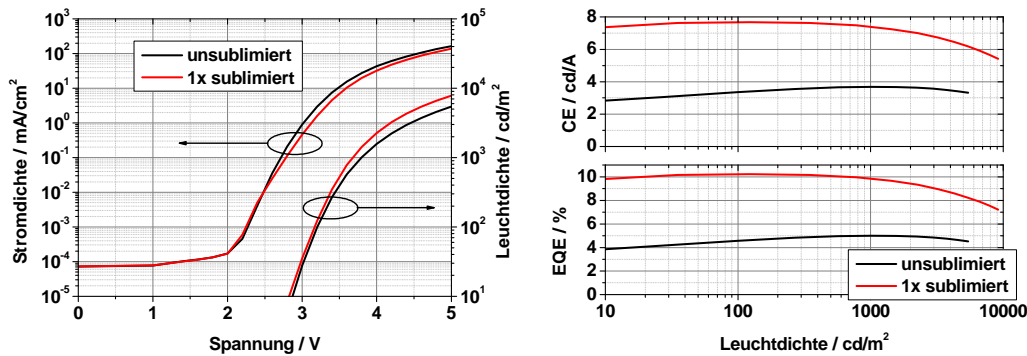


Abbildung 4.1: U - j -Kennlinien- (li.) und Effizienzvergleich (re.) von $\text{Ir}(\text{piq})_3$ -OLEDs, welche mit sublimiertem und unsublimiertem Emittermaterial hergestellt wurden [68]. Die Effizienz wird bei Verwendung vom gereinigten Emitter verdoppelt. Durch die Entfernung der Fremdmoleküle bei der Sublimation erhöht sich die strahlende Rekombination der Exzitonen aufgrund der Reduzierung von Fallenzuständen.

Wie in Abbildung 4.1 zu erkennen ist, folgt aus der Sublimationsreinigung ein drastischer Effizienzanstieg. Es werden Quanteneffizienzen von 10 % (mit $7,7 \text{ cd/A}$) bei 100 cd/m^2 erreicht. Die Effizienzerhöhung kann auf die reduzierte Fallenzustandsdichte für Exzitonen zurückgeführt werden. Fremdmoleküle, welche diese Fallenzustände bilden, werden durch die Temperaturgradienten-Sublimation aus dem Emittermaterial entfernt. Dadurch wird die Auslöschung

und die nichtstrahlende Rekombinationsrate κ_{nr} von Exzitonen verringert, d.h. die Strahlungseffizienz η_r des Emitters steigt. Diese Annahme wird weiterhin durch die Leuchtdichte-Spannungskennlinien gestützt, da für die OLED mit sublimiertem Material weniger Spannung für die gleiche Helligkeit benötigt wird. Offensichtlich stellt die Temperaturgradienten-Sublimation eine sehr wichtige Voraussetzung dar, um hocheffiziente OLEDs herzustellen. Daher werden am IAPP alle organischen Materialien vor der Benutzung auf diese Weise gereinigt.

4.3 LADUNGSBALANCE IN IR(PIQ)₃-OLEDs

Der phosphoreszente Farbstoff Ir(piq)₃ ist ein oft benutzter tiefroter Emitter [125]. Eine exzitonensammelnde D-EML-Struktur mit Ir(piq)₃ wurde von Qin *et al.* realisiert. Die höhere Ladungsbalance des D-EML-Bauteils resultierte in einem Effizienzanstieg von 30 % (5,6 cd/A bei 1 mA/cm²), verglichen mit einer S-EML-Struktur (4,3 cd/A bei 1 mA/cm²) [126].

Um die Ladungsbalance und die Position der Rekombinationszone der Ir(piq)₃-basierenden pin-OLED aus dem vorangegangenen Abschnitt zu untersuchen, wurden verschiedene Lochblocker und EML-Matrixmaterialien getestet [39]. Die Strukturen in der Studie bestehen aus ITO (90 nm) / NHT5 : NDP2 (HTL, 75 nm) / α -NPD (EBL, 10 nm) / Emissionsschicht (EML, 20 nm) / Löcherblocker (HBL, 10 nm) / BPhen : Cs (ETL, 45 nm) / Al (100 nm). Es werden zwei Matrixmaterialien für die Emissionsschicht verwendet (α -NPD und BALq₂), sowie BALq₂ und BPhen als Lochblocker. Der experimentell bestimmte, optimale Emitteranteil beträgt in α -NPD 20 % und in BALq₂ 10 %. Die Struktur dieser roten OLEDs folgt demnach den in Abschnitt 4.1 beschriebenen Effizienzregeln, d.h. dotierte Transportschichten für Flachbandbedingungen und verbesserte Ladungsinjektion, der Einschluss der Emissionsschicht durch Ladungsblocker und der Gebrauch eines effizienten Emittermaterials.

Abbildung 4.2 zeigt die wichtigsten Charakteristika dieser OLEDs. Aus den Emissionsspektren mit Maximum bei 625 nm ergeben sich tiefrote CIE-Farbkoordinaten von (0,68; 0,32), welche unabhängig vom verwendeten Matrix- und Blockermaterial sind. Des Weiteren ist bei allen Materialkombinationen keine durch Exziplexe verursachte Emission in den Spektren beobachtbar. Dieses Verhalten weist die direkte Emission vom Emittermaterial nach.

Wie durch die pin-Struktur zu erwarten, werden sehr geringe Betriebsspannungen von 2,8-3,2 V bei 100 cd/m² benötigt, die allerdings von der Wahl des Blocker- und Matrixmaterials abhängig sind. Aufgrund deren verschiedenen Transportniveaus entstehen unterschiedliche Energiebarrieren, welche einen Spannungsabfall über diese internen Energiebarrieren bzw. den Blockerschichten von bis zu 0,4 V verursachen.

Es werden Stromeffizienzen bis zu 10,5 cd/A, sowie Quanteneffizienzen über 12 % erreicht. Dabei werden die höchsten Effizienzen im für Displayanwendungen relevanten Helligkeitsbereich von 100-1000 cd/m² erreicht. Ein signifikanter Effizienzabfall beginnt erst oberhalb von 1000 cd/m², bzw. einer Stromdichte von 10 mA/cm². Die Effizienz der Dioden hängt von der Wahl des Lochblockers und des EML-Matrixmaterials ab. Dies begründet sich im verschiedenen Ladungsinjektions- und Transportverhalten der Strukturen.

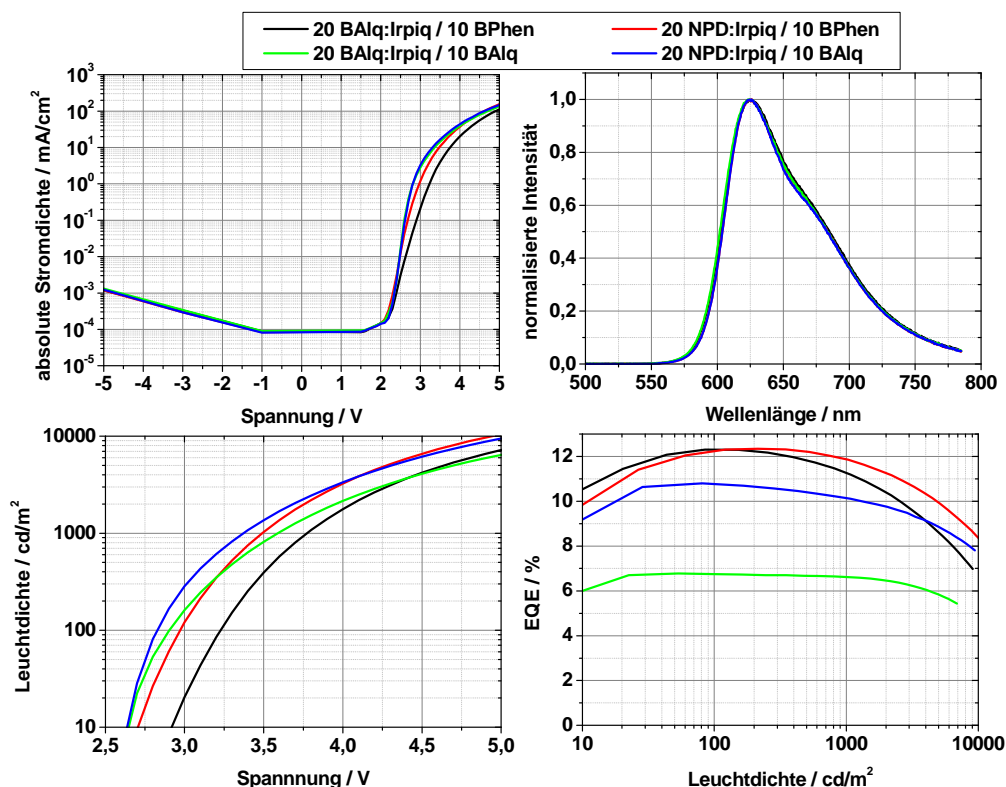


Abbildung 4.2: Kennlinien von Ir(piq)₃-OLEDs unter Variation des Lochblocker- und Emittermatrixmaterials [39]. Die Invarianz der Spektren zeigt die direkte Emission vom Emitter und schließt Exziplexe aus. Die verschiedenen Transportniveaus der benutzten Materialien führen zu unterschiedlichen Ladungsbilanzen in den OLEDs, was sich in verschiedenen Betriebsspannungen und Effizienzen äußert. Da in beiden EML-Systemen der Elektronentransport bevorzugt ist, werden durch die Begrenzung der Elektroneninjektion die Effizienzen erhöht. Diese Limitierung entsteht durch den Austausch des Lochblockers BAQ₂ mit BPhen, welcher ein höheres LUMO besitzt.

Aus energetischen Gründen erfolgt der Löchertransport in der Emissionsschicht überwiegend über Hoppingprozesse auf den höher liegenden HOMO-Zuständen des Emitters (5,03 eV) und nur zum Teil auf dem HOMO der Matrix (Abb. 4.3 a,c). Dieser Hoppingtransport ist für Löcher jedoch rela-

tiv schwach ausgeprägt, da in $\text{Ir}(\text{piq})_3$ die Löcherbeweglichkeit um zwei Größenordnungen geringer ist als jene für Elektronen [127, 128]. Für α -NPD als Matrixmaterial bewegen sich Elektronen wegen des hohen LUMO der Matrix (2,4 eV) auf dem niedrigeren LUMO des $\text{Ir}(\text{piq})_3$ ebenfalls über Hoppingvorgänge. Folglich entsteht aufgrund der höheren Elektronenbeweglichkeit des $\text{Ir}(\text{piq})_3$ eine Akkumulation von Ladungsträgern nahe des EBL (Abb. 4.3 a). Im Falle von BALq_2 als Matrix wird dieses Verhalten noch verstärkt. Für eine BALq_2 -Matrix erfolgt ein sehr ausgeprägter Elektronentransport auf dem etwas tieferen LUMO des BALq_2 mit hoher Elektronenbeweglichkeit. Des Weiteren besteht eine große Energiebarriere bei der Löcherinjektion in den EML durch das tief liegende BALq_2 -HOMO von 6,1 eV (Abb. 4.3 c). In beiden Matrix-Fällen führt der ungleiche Ladungstransport im EML zu einer Überflutung mit Elektronen, woraus eine schmale Rekombinationszone nahe am Elektronenblocker resultiert.

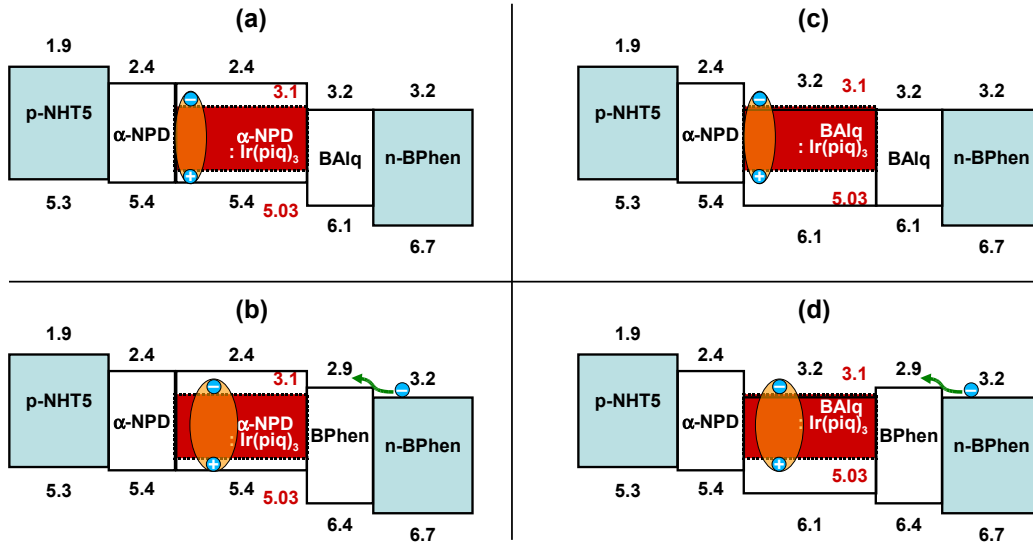


Abbildung 4.3: Energieniveauschemata von $\text{Ir}(\text{piq})_3$ -OLEDs unter Variation des Lochblocker- und Emittormatrixmaterials [39, 129]. Das höhere LUMO des Lochblockers BPhen (b,d) gegenüber dem von BALq_2 (a,c) begrenzt die Elektroneninjektion in die primär löcherleitende Emissionsschicht was zur verbesserten Ladungsbalance führt. Die folgende Zentralverschiebung und Verbreiterung der Rekombinationszone erhöht die Effizienz der Bauteile mit BPhen als HBL.

Diese These wird auch durch andere Experimente gestützt, welche im BALq_2 -Matrix-Fall ein Effizienzoptimum aufgrund einer besseren Ladungsbalance bei höheren Emittordotierungskonzentrationen zeigen als mit α -NPD als Matrix, da dann der starke Elektronentransport des BALq_2 etwas eingeschränkt werden kann. Da Löcher im System α -NPD : $\text{Ir}(\text{piq})_3$ zum Teil auch über das

HOMO der bevorzugt lochleitenden Matrix transportiert werden, wird mit einer α -NPD-Matrix eine bessere Ladungsbalance im EML ($\gamma \rightarrow 1$) als mit einer BALq₂-Matrix erreicht. Daher ergibt sich für beide Lochblocker bei Verwendung von α -NPD statt BALq₂ als Matrix eine höhere Effizienz.

Unabhängig von der EML-Matrix werden die höchsten Effizienzen mit BPhen als Lochblocker erreicht. Der Grund dafür findet sich im höheren LUMO im Vergleich mit BALq₂. Die Cs-Dotierung des BPhen im Elektronentransporter führt zu einer LUMO-Verschiebung des ETL in Richtung Fermienergie um etwa 0,3 eV [130]. Bei Vernachlässigung einer Verschiebung der Vakuumenergie besitzt dann BPhen ein LUMO von 2,9 eV und BPhen : Cs von 3,2 eV. Mit einem BPhen-HBL besteht damit eine Energiebarriere an der ETL/HBL-Grenzfläche – im Gegensatz zu BALq₂ mit einem LUMO von 3,2 eV. Mit einem BALq₂-HBL werden dadurch mehr Elektronen in den EML injiziert. Falls der HBL und die EML-Matrix aus BALq₂ bestehen, wird die Emissionsschicht mit Elektronen überfüllt. Aus diesem unbalancierten Ladungsverhältnis resultiert eine geringere Effizienz. Eine Limitierung der Elektroneninjektion durch die LUMO-Energiebarriere mit BPhen als Lochblocker kann das Elektron:Loch-Verhältnis ausgleichen, d.h. den γ Faktor erhöhen. Es kommt zu einer Verschiebung des Zentrums und Verbreiterung der Rekombinationszone, was zum Effizienzanstieg führt. Dieser Zusammenhang wird durch die Energieschemata in Abbildung 4.3 b,d verdeutlicht. Die OLED mit Kombination α -NPD : Ir(piq)₃ / BPhen zeigt aufgrund der besten Ladungsbalance eine Quanteneffizienz von 12,2 % bei 100 cd/m². Die niedrige Betriebsspannung von 3,0 V bei dieser Helligkeit führt zu hoher Leistungseffizienz von 10,6 lm/W, was das Bauteil für Hochleistungsanwendungen wie Mobiltelefone interessant macht. Die erreichten Werte konkurrieren mit den besten roten OLEDs in der Literatur [112,131].

Der Ansatz einer Ir(piq)₃-Doppelemmissionsschicht mit diversen Matrixmaterialien, z.B. MeO-TPD : Ir(piq)₃/ α -NPD : Ir(piq)₃, zur Steigerung der Quanteneffizienz wurde ebenfalls verfolgt. Jedoch konnte das Maximum der externen Quanteneffizienz von 12-13 % der S-EML mit α -NPD-Matrix und BPhen-Lochblocker nicht übertroffen werden. Dieses Ergebnis legt die Interpretation nahe, dass bei genannter S-EML-Struktur bereits ein nahezu ausgeglichener Ladungshaushalt herrscht, also $\gamma \sim 1$ erreicht wurde. Der Grund für die Effizienzbegrenzung dürfte in einer deutlich kleineren Rekombinationseffizienz als 100 % zu finden sein. Vergleichsmessungen von Ir(ppy)₃ und Ir(piq)₃ in einem Photolumineszenzaufbau, welche von Dr. Qiang Huang (IAPP) durchgeführt wurden, zeigten deutlich geringere Emissionsintensitäten des Ir(piq)₃-Farbstoffes. Da dieser Umstand von festgelegter materialspezifischer Natur ist, wird im Folgenden ein effizienteres Emittermolekül untersucht.

4.4 LADUNGSBALANCE IN IR(MDQ)₂(ACAC)-OLEDs

Diverse andere phosphoreszente Iridium-Komplexe, wie z.B. Ir(MDQ)₂(acac) mit orange-roter Emission, wurden von Duan *et al.* untersucht [132]. In einer Dichlormethan-Lösung zeigte dabei der Emittor Ir(MDQ)₂(acac) in Photolumineszenzmessungen eine Quantenausbeute von 48 %. Duan erreichte mit einer auf Ir(MDQ)₂(acac)-basierenden S-EML-OLED und undotierten Transportschichten Quanteneffizienzen von 12,4 % bei 58160 cd/m². Kim *et al.* realisierten undotierte Ir(MDQ)₂(acac)-OLEDs mit 3,53 cd/A bei 100 cd/m² Helligkeit [133].

Am IAPP wird dieser phosphoreszente orange-rote Emittor mit 10 % in eine α -NPD-Matrix dotiert, welche in einer 90 nm ITO / pin / 100 nm Al Struktur mit BPhen : Cs als ETL, NHT5 : NDP2 als HTL, Spiro-TAD als EBL und BPhen als HBL implementiert ist. Da sich die HOMOs von α -NPD (5,4 eV) mit hoher Löcherbeweglichkeit, und von Ir(MDQ)₂(acac) (5,36 eV) in Resonanz befinden, kann von einem bevorzugten Löchertransport in der Emissionsschicht ausgegangen werden. Weil sich damit die Rekombinationszone nahe am HBL befindet, sind die Eigenschaften des Lochblockers bezüglich des Elektronentransportes und der Größe der Bandlücke von speziellem Interesse. Um die Diodeneffizienz zu steigern, d.h. um den γ Faktor zu maximieren, wurde das Emissionsverhalten und speziell die Position der Exzitonenrekombinationszone mit Hilfe vier verschiedener Lochblockermaterialien (BALq₂, BPhen, TPBI, Alq₃) untersucht, da diese sehr unterschiedlich hohe LUMO-Zustände aufweisen und somit starken Einfluss auf die Diodenkennlinien haben sollten (siehe Abb. 4.4) [130]. Die HOMO- und LUMO-Werte des dotierten Elektronentransporters BPhen : Cs, der Lochblocker BPhen und BALq₂, sowie des Matrixmaterials α -NPD und des Emittorfarbstoffes Ir(MDQ)₂(acac) der Emissionsschicht wurden durch UPS-Messungen und Absorptionskantenbestimmung aus Anregungsspektren ermittelt [134–136].

Die gezeigte Schichtsequenz ist so gewählt, dass alle HOMOs der Lochtransportierenden Seite der Diode einander entsprechen, ausgenommen einer kleinen energetischen Stufe am Elektronenblocker. Dies ermöglicht einen nahezu verlustfreien Löchertransport und damit niedrige Betriebsspannungen. Ähnliche Bedingungen sollten auch für Elektroneninjektion und -transport von der Kathodenseite herrschen. Nahezu Flachbandinjektion in den EML wird mit Alq₃ oder BALq₂ als Lochblocker erreicht. Im Gegensatz dazu sollten BPhen und insbesondere TPBI aufgrund deren hohen LUMOs etwas höhere Spannungen verursachen, um die gleiche Stromdichte zu erreichen.

Die OLED mit BPhen als Lochblocker zeigt die erwartete orange-rote Emission mit einem Maximum bei 610 nm und CIE-Farbkoordinaten von (0,63;

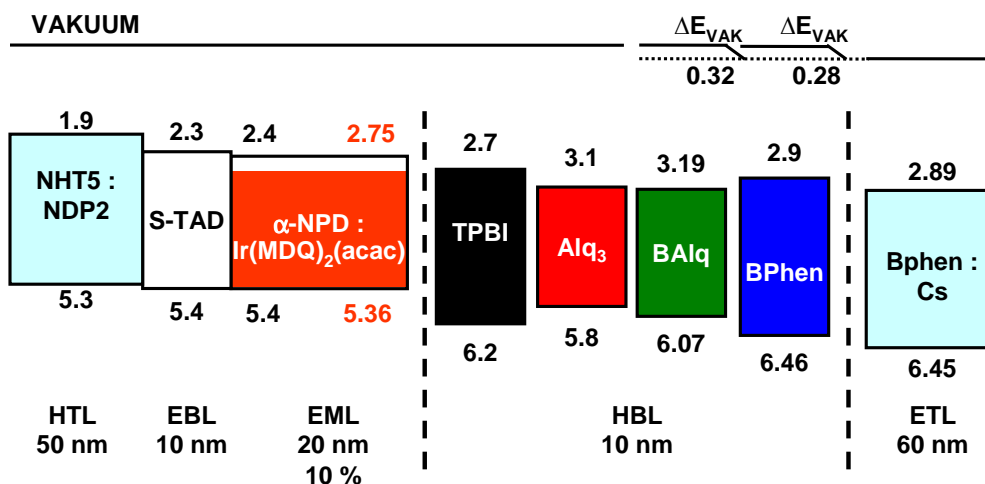


Abbildung 4.4: Schichtstruktur orange-roter, Ir(MDQ)₂(acac)-basierender pin-OLEDs unter Variation des Lochblockermaterials. Die Verschiebung der Vakuumenergie an bestimmten Grenzflächen wurde durch UPS-Messungen belegt [130].

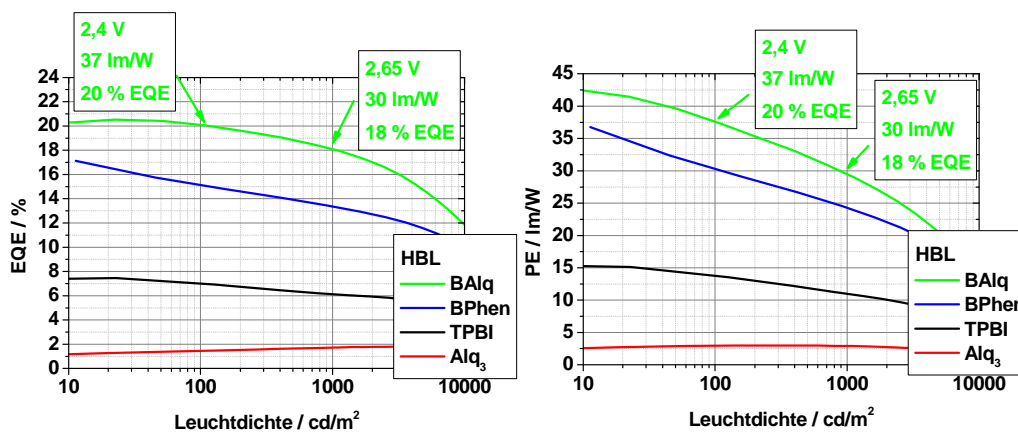


Abbildung 4.5: Steigerung der externen Quanteneffizienz (li.) und der Leistungseffizienz (re.) orange-roter, auf Ir(MDQ)₂(acac)-basierender pin-OLEDs durch Austausch des Lochblockers mit BAlq₂. Mit diesem Material wird aufgrund des niedrigen LUMOs eine bessere Elektroneninjektion gewährleistet, was zu erhöhter Ladungsbalance und somit gesteigerter Effizienz führt. Die Emittierkonzentration beträgt 10% [130].

0,37). Die Blockerschichten unterdrücken sehr effizient Ladungs- und Exzitonverluste. Daraus resultiert eine externe Quanteneffizienz von 15% bei 100 cd/m², was einer Stromeffizienz von 24 cd/A entspricht (Abb. 4.5). Durch Austausch des HBL-Materials mit BAlq₂ wird eine deutliche Leistungsverbesserung erreicht.

serung erhalten. Bei 100 cd/m^2 erreicht die OLED 20 % externe Quanteneffizienz und 32 cd/A .

Bei BPhen oder BALq_2 als HBL beträgt bei 100 cd/m^2 die Spannung etwa $2,4 \text{ V}$. In Verbindung mit der hohen Quanteneffizienz führt dies zu Leistungseffizienzen von $37,5 \text{ lm/W}$ im Fall von BALq_2 . Unter der Annahme eines Auskopplungsfaktors $\xi \sim 0,2$ [10] entspricht dies einer internen Quanteneffizienz von 100 %, d.h. einer totalen Konversion der elektrisch generierten Exzitonen in Photonen. Dieses Verhalten im Festkörper unterscheidet sich signifikant von der PL-Ausbeute von 48 %, welche von Duan *et al.* für hochverdünntes $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ in Dichlormethan gemessen wurde. Die strahlende Rekombinationsrate wird demnach stark von der Dichte und dem Phasenzustand des Emittiermaterials beeinflusst.

Für das Verständnis dieser Kennlinien ist das exzitonische und elektronische Verhalten und die daraus folgende Rekombinationszone im EML α -NPD : $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ dieser OLEDs entscheidend. Aufgrund der Resonanz der HOMO-Zustände von $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ und α -NPD, welche in UPS-Messungen gefunden wurde, werden im EML keine Fallenzustände generiert. In der Emissionsschicht werden die Lochstellen damit sehr gut über die Matrix α -NPD mit bevorzugter Löcherbeweglichkeit transportiert. Aufgrund der geringeren Bandlücke des $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ liegen somit die LUMO-Zustände des Emitters im Vergleich zur Matrix energetisch signifikant tiefer. In Verbindung mit der hohen Emittierdotierungskonzentration von 10 % geschieht daher der Elektronentransport via Hoppingprozesse zwischen Emittiermolekülen. Bezüglich der gesamten Ladungsbalance im EML lässt sich daher sagen, dass der Löchertransport bevorzugt ist, womit sich die Rekombinationszone an der EML/HBL-Grenzfläche lokalisiert.

Wie aus Abbildung 4.6 ersichtlich, existiert eine nahezu barrierefreie Elektroneninjektion in die Emissionsschicht mit Alq_3 oder BALq_2 , wogegen BPhen und insbesondere TPBI aufgrund deren höher liegender LUMOs etwas höhere Spannungen bei gleicher Stromdichte verursachen. Eine zusätzliche Begrenzung der EML-Elektroneninjektion für TPBI und BPhen resultiert in geringerer Ladungsbalance und dadurch in niedrigeren Effizienzen (s. Abb. 4.5). Mit einem Alq_3 -HBL werden Elektronen zwar hervorragend injiziert, doch aufgrund dessen relativ hohen HOMO-Zustand können die ankommenden Löcher nicht vollständig geblockt werden. Durch das Eindringen von Löchern in das Alq_3 wird folglich eine grüne Singulettmission des Materials in den EL-Spektren dieser OLED beobachtet. Diese Tatsache führt zu sehr geringen Quanteneffizienzen von ca. 1 % (s. Abb. 4.5). Bei Austausch des HBL-Materials mit BALq_2 , dessen HOMO- und LUMO-Zustände tief genug liegen, um Löcher zu blocken und gleichzeitig Elektronen sehr gut zu injizieren, wird ein starker Effizienzanstieg beobachtet (s. Abb. 4.5).

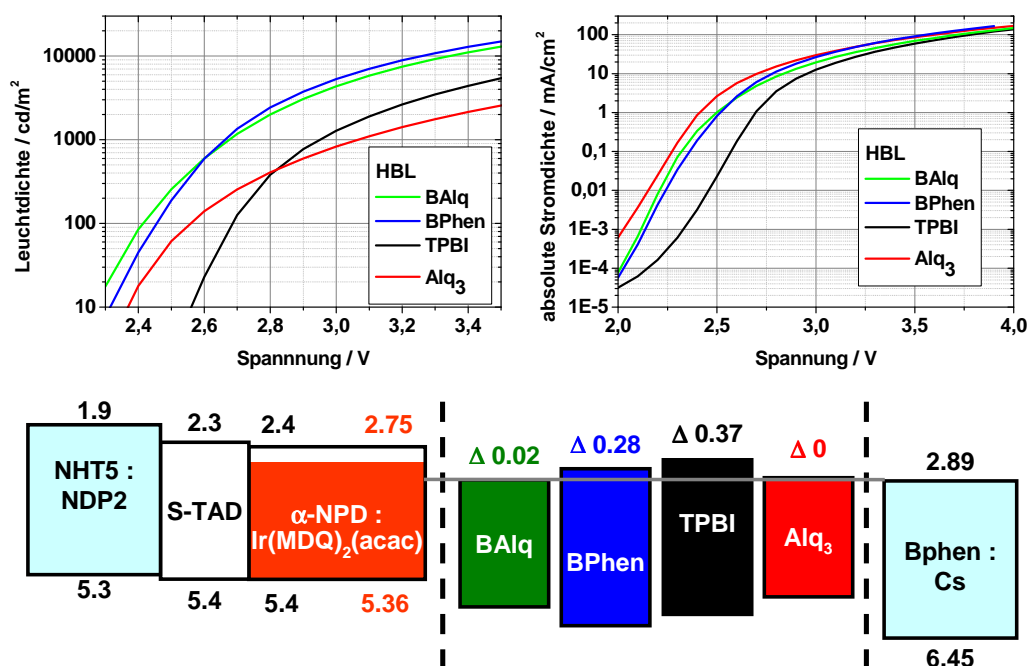


Abbildung 4.6: L - j - U Kennlinien und Energieschemata der vier Ir(MDQ)₂(acac)-OLEDs mit verschiedenen Löcherblockern. Das hohe LUMO von TPBI begrenzt die Elektroneninjektion in den EML, weshalb diese OLED die höchsten Spannungen benötigt [130].

Dieser Zusammenhang wird in Abbildung 4.7 durch die EL-Spektren der OLEDs mit steigender Emittierkonzentration (5-15 %) und den verschiedenen Lochblockern bestätigt. Mit Ausnahme des Alq₃-HBL emittieren alle OLEDs das gleiche rote Spektrum, welches vom exzitonischen Triplettzustand des Ir(MDQ)₂(acac) herrührt. Mit Alq₃ als Lochblocker ist zusätzlich eine grüne Emission vom Alq₃-Singulettzustand zu beobachten. Dieser Effekt basiert auf der niedrigen Energiebarriere bezüglich einer Löcherinjektion in das Alq₃. Die in das Alq₃ eindringenden Löcher formen zusammen mit den von der Kathode ankommenden Elektronen Singulettexzitonen. Deren Rekombination verursacht dann eine grüne Fluoreszenz, was als erste Indikation für einen bevorzugten Löchertransport im EML gedeutet werden kann. Ein weiterer Hinweis dafür ist die Reduzierung des grünen Emissionsanteils im Spektrum mit steigender Ir(MDQ)₂(acac)-Konzentration in der Emissionsschicht. Diese Tatsache wird von einem zweifachen Effekt verursacht: Weniger Löcher erreichen die Alq₃-Schicht wenn die Emittierkonzentration steigt, da mehr Emittiermoleküle für einen besseren Hoppingprozess der Elektronen im EML sorgen. Dadurch wird erstens die Emissionszone verbreitert, was Exzitonlöschprozesse wie TTA und TPA reduziert und dadurch eine höhere OLED-Effizienz erreicht wird.

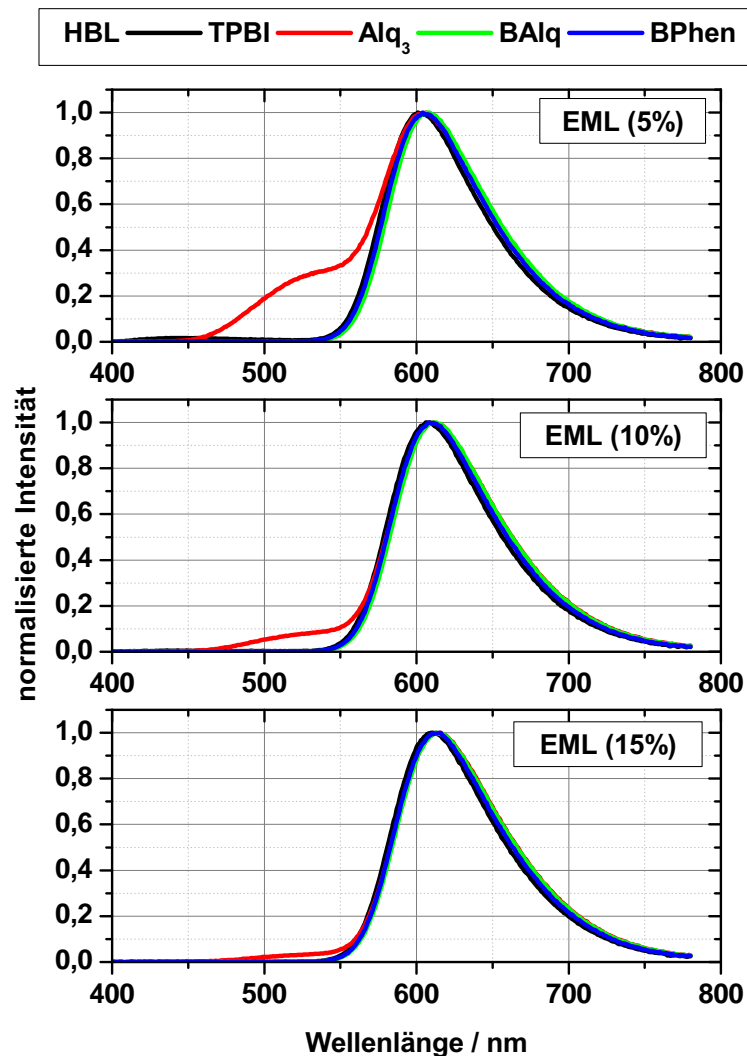


Abbildung 4.7: EL-Spektren von Ir(MDQ)₂(acac)-pin-OLEDs mit verschiedenen Lochblockern und unter Variation der Emittierkonzentration [130]. Bei Verwendung von Alq₃ als Lochblocker kommt es neben der Ir(MDQ)₂(acac)-Triplettemission zur Singulettmission des Blockermaterials da die ankommenden Löcher nicht vollständig geblockt werden. Die Alq₃-Emission nimmt mit zunehmender Emittierkonzentration ab, da eine zentrale Verschiebung der Rekombinationszone erfolgt.

Zweitens stehen dadurch weniger Löcher für eine Alq₃-Singulettzeugung und -rekombination zur Verfügung.

Da das Alq₃ ein fluoreszenter Emittier ist, werden mit diesen OLEDs nur geringe Quanteneffizienzen erreicht. Da mit zunehmender Ir(MDQ)₂(acac)-

Konzentration mehr rote Triplets gebildet werden und die grüne Alq₃ Fluoreszenz sinkt, steigt die Effizienz der Dioden mit höherem Ir(MDQ)₂(acac)-Anteil in α -NPD (Abbildung 4.8). Dies bestätigt nochmals den beschriebenen Hoppingtransport der Elektronen auf Ir(MDQ)₂(acac)-Molekülen in der Emissionsschicht.

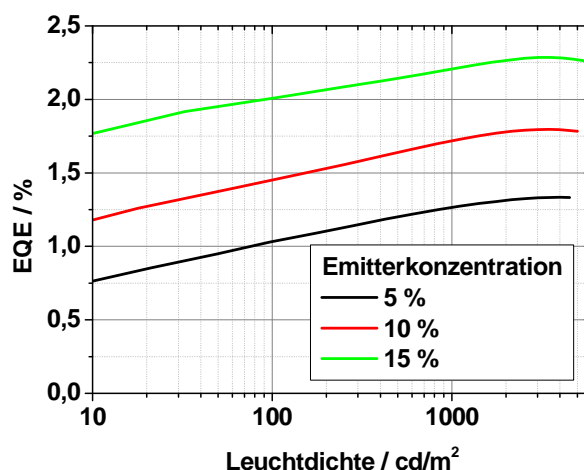


Abbildung 4.8: Steigerung der Quanteneffizienz der Ir(MDQ)₂(acac)-OLED mit Alq₃-Lochblocker durch Erhöhung der Ir(MDQ)₂(acac)-Dotierung im EML. Die an der EML/HBL-Grenzfläche lokalisierte Rekombinationszone verschiebt sich dabei in den EML [137].

Einen weiteren Nachweis für eine solche Ladungsverteilung im EML bilden die EL-Spektren von Test-OLEDs mit einer optionalen Zwischenschicht (ITL²). Als Indikator für den Löchertransport durch die Emissionsschicht und für den Singulettexzitonentransfer an der Grenzfläche zum HBL wurde eine zusätzliche α -NPD-Schicht zwischen der roten Emissionsschicht und dem HBL eingefügt (Abb. 4.9). Eine blaue Singulettmission vom Indikator α -NPD weist dann auf einen starken Löchertransport durch die Emissionsschicht hin.

Im Experiment ist, mit Ausnahme für Alq₃, eine blaue Emission vom α -NPD für alle Lochblocker zu sehen, welche natürlich umso höher ist, je dicker der ITL ist. Diese blaue Emission wird durch eine starke Akkumulation von Löchern an der α -NPD/HBL-Grenzfläche verursacht. Der verschiedene Blau-Anteil im EL-Spektrum der Dioden in Abbildung 4.10 ist ein Zeichen für die Konzentration der Elektronen an der EML/HBL-Grenzfläche dieser Strukturen ohne ITL. Die stärkste blaue Emission wird für den Lochblocker BALq₂ beobachtet, gefolgt von TPBI und BPhen. Die blaue Emission an der Grenzfläche α -NPD/BALq₂ wird erstens vom Singulettzustand des BALq₂ bei 500 nm (Maximum), und

²engl.: Interlayer

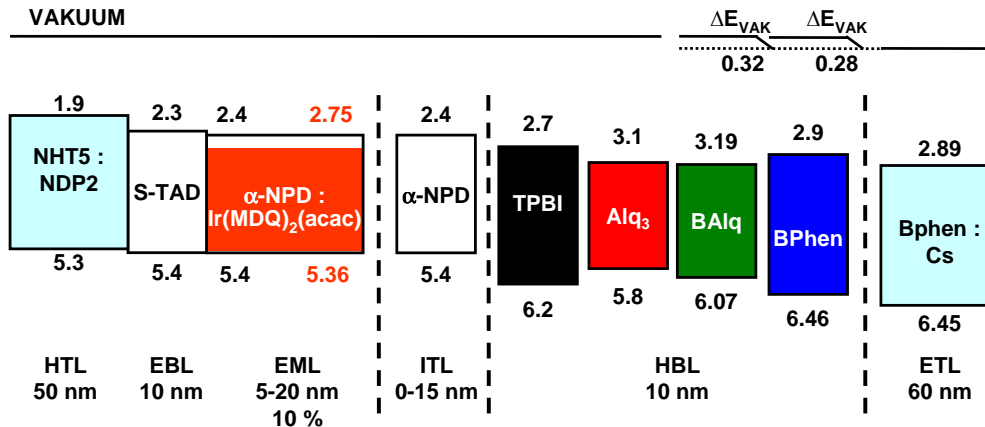


Abbildung 4.9: Als Sensor für den Löchertransport im EML wird eine optionale α -NPD-Zwischenschicht (ITL) in die EML/HBL-Grenzfläche eingeschoben [130].

zweitens durch die α -NPD-Singulettmission mit einem Maximum bei 440 nm verursacht. Die BAQ₂-Emission übersteigt dabei die des α -NPD aufgrund der nahezu verlustfreien Elektroneninjektion in den HBL und der kleineren Bandlücke des BAQ₂ im Vergleich mit α -NPD. Aufgrund der größeren Bandlücke und damit höheren Singulettenergie von TPBI und BPhen (PL-Maximum bei jeweils 380 nm) wird mit diesen Lochblockern nur die α -NPD-Singulettmission bei 440 nm beobachtet.

Für Alq₃ als HBL wird eine reine grüne Singulettmission wie in einer simplen α -NPD/Alq₃-OLED beobachtet. Durch das starke Ungleichgewicht der EML-Ladungsträger erfolgt keine Ir(MDQ)₂(acac)-Exzitonenerzeugung, wodurch der rote Teil im Spektrum völlig fehlt. Die zusätzliche α -NPD-Schicht kann daher in diesem Fall auch als Elektronenblocker verstanden werden. Im Ergebnis ist diese OLED mit $\sim 1\%$ externer Quanteneffizienz natürlich vollkommen ineffizient.

In einem kürzlich veröffentlichten Artikel diskutieren Chin und Lee ähnliche Effekte der Ladungs- und Exzitonverteilung, sowie deren Einfluss auf die Effizienz von grünen und roten phosphoreszenten OLEDs [138]. Sie fanden ebenso heraus, dass die Position der Rekombinationszone im EML die Effizienz der OLED bestimmt, und weniger der Einfluss von Exzitonenauslöschenden Blockermaterialien in der Nähe von phosphoreszenten Emittieren. Letztendlich erklärt nur das Gesamtverständnis der Elektronen- und Löcherverteilung innerhalb des EML in Kombination mit dem Wissen über die Transportzustände und -eigenschaften der umgebenden Schichten sowie deren Möglichkeit der Singulettmission, warum die $j-U$ Kennlinien mit Alq₃- und BAQ₂-Lochblockern am steilsten sind. Das tiefe LUMO des BAQ₂ ermöglicht exzellenten Elektro-

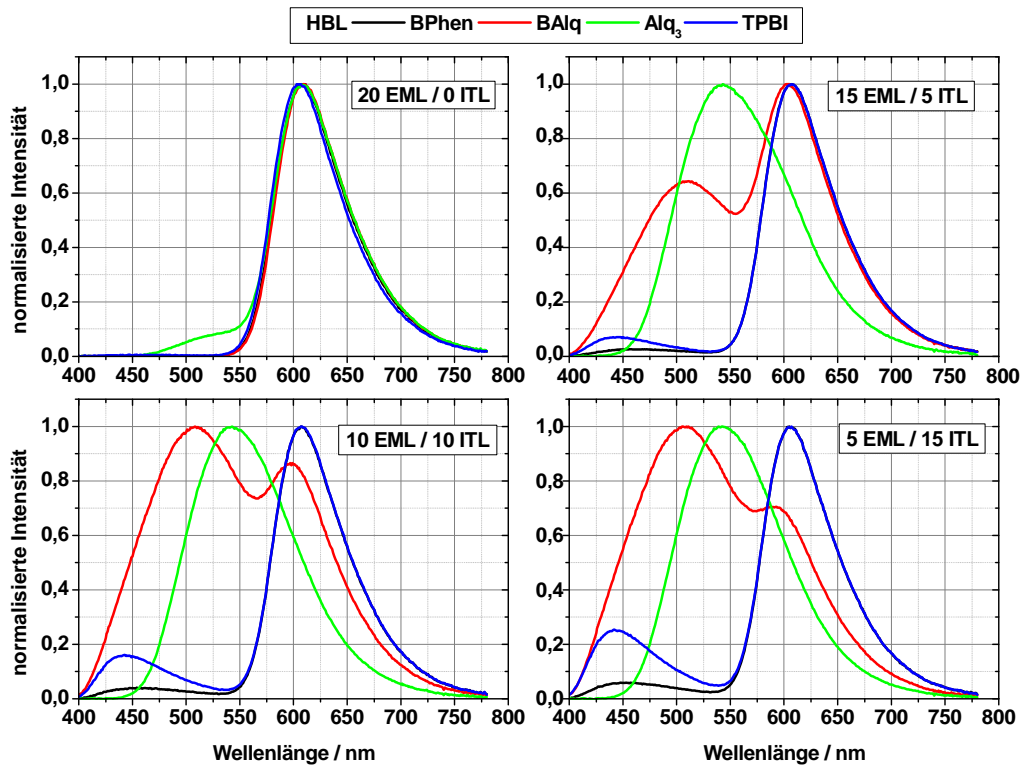


Abbildung 4.10: EL-Spektren der $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ -OLEDs nach Einschub des ITL-Sensors zwischen EML und HBL. Es werden dadurch blaue Singulettmissionen vom α -NPD und BAlq_2 beobachtet. Im Falle eines Alq_3 -HBL, welcher die ankommenden Löcher nur sehr ungenügend blocken kann, entstehen Alq_3 -Singulettexzitonen und damit eine grüne Emission des Alq_3 selbst. Die Emittierkonzentration beträgt 10 % [130].

nentransport und -injektion in den EML. Dieser Umstand führt zu einem ausgeglichenem Ladungshaushalt im EML ($\gamma = 1$) und daher zu den höchsten Quanteneffizienzen. Da mit diesem Blocker die niedrigsten Betriebsspannungen erreicht werden, führt dies zu den höchsten Leistungseffizienzen, verglichen mit den anderen Lochblockern.

4.5 RÜCKBLICK

Zusammenfassend kann für phosphoreszente OLEDs bemerkt werden, dass mit jedem Triplettmitter ($\chi \sim 1$) die Möglichkeit besteht, in der OLED eine interne Quanteneffizienz von 100 % zu erreichen, solange die Strahlungseffizienz des Emitters gleich Eins beträgt ($\eta_r \sim 1$). Diese lässt sich für viele solcher phosphoreszenten Substanzen durch Sublimationsreinigung bis auf 100 % steigern.

Beispiele für $\eta_i \sim 100\%$ sind die hier behandelten $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ -OLEDs oder die erwähnten D-EML-OLEDs mit $\text{Ir}(\text{ppy})_3$.

Mit einem möglichst barrierefreien Schichtaufbau durch eine Anpassung der Transport-, Blocker- und Matrixmaterialien wird die Ladungs- und Exzitonverteilung ausbalanciert ($\gamma = 1$). Dadurch kann ein gereinigter Triplettmitter mit einer Strahlungseffizienz von Eins alle injizierten Ladungen in Photonen umwandeln.

Der niedrige Auskopplungsfaktor ξ für planare Strukturen gestattet es allerdings nur 20 % des generierten Lichts, das Bauteil zu verlassen. Eine Erhöhung der Auskopplung, welche im nächsten Kapitel behandelt wird, ist demnach unerlässlich, um die Effizienz weiter zu steigern.

5 EXTERNE QUANTENEFFIZIENZ

Nachdem in den vorangegangenen Abschnitten gezeigt wurde, wie ein interne Quanteneffizienz von 100 % erreicht werden kann, behandelt nun dieses Kapitel Ansätze und Lösungen um den Auskopplungsfaktor ξ und damit die externe Quanteneffizienz zu steigern. Insbesondere werden Resultate eines Mikrokavitätsansatzes basierend auf dünnen Silberschichten in experimenteller und theoretischer Hinsicht diskutiert.

5.1 DER AUSKOPPLUNGSFAKTOR ξ

Wie im letzten Kapitel gezeigt wurde, können durch phosphoreszente Emitter mit hoher Rekombinationseffizienz, implementiert in einer ladungs- und exzitonbalancierten pin-Struktur, die Parameter der internen Quanteneffizienz γ , χ und η_r maximiert und damit $\eta_i \sim 100\%$ erreicht werden. Bezugnehmend auf die Formel 2.29 der externen Quanteneffizienz aus Kapitel 2.6 bestimmt der Auskopplungsfaktor ξ , inwieweit die interne in externe Effizienz konvertiert werden kann, d.h. wie viel des erzeugten Lichts das gesamte OLED-Bauteil verlassen kann. Für einen planaren, bottom-emittierenden Aufbau mit interferenzoptimierter ITO/pin/Al-Kavität ergab sich mit klassischer Strahlenoptik nach Gleichung 2.33 ein Faktor von ca. $\xi = 0,2$ [10, 29]. Dies impliziert, dass 80 % der generierten Photonen im Bauteil aufgrund optischer Effekte, d.h. totaler interner Reflexion, gefangen bleiben. Damit ist offensichtlich, dass eine Steigerung von ξ das größte Potential einer Effizienzerhöhung der OLED beinhaltet.

Die Verlustpfade des Lichts innerhalb der OLED lassen sich in zwei Kategorien einteilen: die Substratmoden und die Organikmoden (siehe Kapitel 2.6). Zahlreiche experimentelle Ansätze zur Erhöhung des Auskopplungsfaktors ξ existieren bereits in der Literatur [139, 140]. Diese lassen sich damit ebenfalls in zwei Kategorien einteilen. Sie unterscheiden sich durch ihre Wirkung auf entweder die Substratmoden oder die Organikmoden.

Wie in Abbildung 5.1 a dargestellt, erfolgt eine Modifikation der Substratmoden über eine optisch aktive Schicht außerhalb der OLED auf dem Glassubstrat. Dies sind meist Ansätze basierend auf Folien mit Mikrolinsenanordnung [11, 142], oder Schichten welche streuende Nanopartikel enthalten [143, 144].

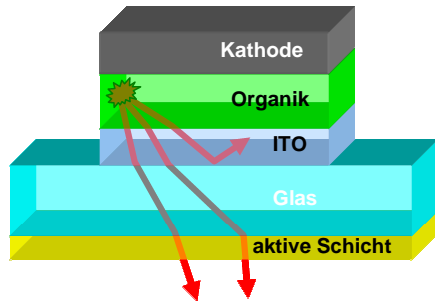
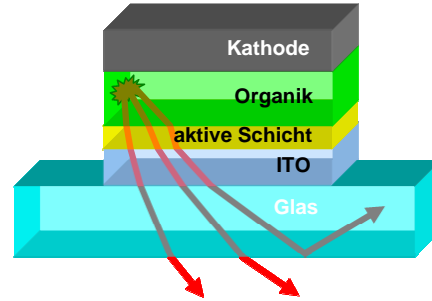
(a) Modifikation der **Substrat-Moden**(b) Modifikation der **Organik-Moden**

Abbildung 5.1: Prinzip der Modifikation von (a) Substrat- und (b) Organikmoden in planaren Bottom-Emission-OLEDs durch Einfügen optisch aktiver Schichten [141].

Die Folien werden dabei mit Immersionsölen, deren Brechungsindex dem des Glases entspricht, auf das Glassubstrat aufgebracht, um eine weitere reflektierende Grenzfläche zu vermeiden. Ziel und Funktionsweise ist hierbei, die Totalreflexionen an der Glas/Luft-Grenzfläche ($n = 1,5/n = 1$) durch Streuung des Lichts zu verringern und damit mehr Photonen aus dem Glassubstrat auszukoppeln.

Analog können die Organikmoden durch optisch aktive Schichten innerhalb der OLED modifiziert werden, wie Abbildung 5.1 b zeigt. Diesbezüglich existieren Konzepte wie die OLED-Fabrikation auf dielektrischen Spiegeln [145], oder die Verstärkung der Mikrokavität zwischen Kathode und Anode [146–148]. Das Prinzip ist dabei, eine vorwärtsgerichtete Änderung der Winkelverteilung des Lichts innerhalb der organischen Schichten herbei zu führen, so dass mehr Licht im Substrat erhalten wird. Des Weiteren existieren auf Lichtstreuung basierende Ansätze. Dazu müssen raue und somit optisch aktive Streuschichten zwischen den Verdampfungsschritten in die Organik eingebaut werden, oder das Bauteil wird auf rauen Substraten hergestellt [149–152]. Der Effekt ist hierbei ebenfalls eine höhere Lichteinkopplung in das Glas. In dieser Arbeit wurde im Wesentlichen an der Auskopplung der organischen Moden gearbeitet.

5.2 RGB-OLEDs MIT VERSTÄRKTEN MIKROKAVITÄTEN

GRUNDLAGEN VON MIKROKAVITÄTEN

Da sich der Abstand beider Elektroden einer OLED im Bereich der emittierten Wellenlänge befindet und beide Kontakte Reflexionsanteile besitzen, bildet

sich je nach Reflexionsstärke eine Mikrokavität aus. Da der Reflexionsanteil bei einer 90 nm dicken ITO-Anode eher schwach ausfällt (s. Abb. 3.1), zeigen sich bei konventionellen Bottom-Emission-Proben nur geringe Kavitätseffekte, woraus eine Lambertsche Zenitwinkelverteilung der Emission resultiert [153, 154]. Bei Verwendung von metallischen semitransparenten Grundkontakten erhöhen sich aufgrund deren höheren Reflexionsanteile (s. Abb. 3.1) die Interferenzeffekte [155]. Eine solche OLED kann als planare Mikrokavität beschrieben werden, d.h. als optischer Resonator mit einer Dimension im Bereich der optischen Wellenlänge. Ein charakteristischer Parameter einer Mikrokavität ist deren Qualitätsfaktor Q ¹. Dieser ergibt sich für eine planare Struktur aus der Resonanzwellenlänge λ , der optischen Weglänge L und den Reflexionsanteilen der Kontakte R_T und R_B (T=Top; B=Bottom) [156, 157]:

$$Q = \frac{2\pi L}{\lambda} [-\ln \sqrt{R_T R_B}]^{-1}. \quad (5.1)$$

Bei gegebenem Qualitätsfaktor errechnet sich damit die m -te Resonanzwellenlänge aus $m\lambda = 2L$. Für eine planare Mikrokavität, bestehend aus organischen Schichten zwischen zwei metallischen Spiegeln, kann die optische Weglänge näherungsweise durch

$$L = \sum_i n_i L_i + L_T + L_B \quad (5.2)$$

bestimmt werden [157]. Die Parameter n_i und L_i beschreiben dabei den Brechungsindex sowie die Dicke der organischen Schichten, und $L_{B,T}$ die Photoneindringtiefe in den Grund- bzw. Deckkontakt. Aus Gleichung 5.2 ist leicht ersichtlich, dass sich die optische Weglänge und damit eine bestimmte Resonanzwellenlänge durch die organischen Schichtdicken einstellen lässt. Dabei erfolgt eine Umverteilung der Photonenzustandsdichte, was die Emission modifiziert. Es werden bevorzugt Photonen mit der Resonanzwellenlänge emittiert und andere Energien unterdrückt. Dies führt zu schmaleren EL-Spektren und einer verstärkten Vorwärtsemission. Die Veränderung des Spektrums lässt sich durch eine Verringerung dessen Halbwertsbreite $FWHM$ ² beschreiben [158]. Es gilt:

$$\Delta\lambda_{FWHM} = \frac{\lambda^2}{2L} \cdot \frac{1 - \sqrt{R_T R_B}}{\pi(R_T R_B)^{1/4}}. \quad (5.3)$$

¹Güte der Mikrokavität

²engl.: Full Width at Half Maximum

OLEDs MIT Ag-ANODEN

Ein bekannter Ansatz, um die direktionale und raumwinkelintegrierte Effizienz einer OLED zu erhöhen, ist die Verstärkung der Mikrokavität durch Implementierung der organischen Schichten zwischen einer hochreflektierenden Kathode und einem semitransparenten metallischen Grundkontakt [148, 159–161]. Wegen der hohen Reflektivität und der geeigneten Austrittsarbeit von Silber wurden daher Experimente mit roten, $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ -basierten OLEDs und dünner, semitransparenter Silberanode durchgeführt. Als optimale Ag-Schichtdicke wurde, ausgehend von der Literatur, 20 nm gewählt [148, 160]. Ebenso ist von Top-Emission-OLEDs bekannt, dass mindestens 15 nm Silber als Deckkontakt notwendig sind [78]. Erst dann bildet sich ein geschlossener stabiler Film, was die Kurzschlusswahrscheinlichkeit reduziert. Bei wesentlich dickeren Schichten als 20 nm nimmt allerdings die Absorption zu stark zu. Um die Kavität weiter zu verstärken, wurde aufgrund der höheren Reflektivität gegenüber Aluminium für den Deckkontakt ebenfalls Silber verwendet (siehe Abb. 3.1).

Eine hohe Elektrodenrauigkeit ist einer der Gründe für einen plötzlichen Totalausfall der OLED (s. Kapitel 2.6). Insbesondere zu raue Anoden führen zu höheren Leckströmen und erhöhter Kurzschlusswahrscheinlichkeit. Daher wurde anhand der in Abbildung 5.2 gezeigten Struktur der Einfluss der Verdampfungsrate der Ag-Anode untersucht, da eine Verknüpfung zwischen der Rate und der Schichtrauigkeit besteht.

Insgesamt weisen diese Strukturen im Vergleich zu ITO hohe Rückwärtsströme auf (10^{-1} zu 10^{-4} mA/cm² bei -5 V). Es zeigen sich bei einer Rate von $0,6 \text{ \AA/s}$ die niedrigsten Rückwärtsströme und daraus folgend die höchste Leuchtdichte bei gleicher Stromdichte. Daher wurde in weiteren Experimenten stets diese Verdampfungsrate für dünne Silberanoden gewählt.

Aufgrund der hohen Leitfähigkeit der Transportschichten kann die totale Kavitätslänge zwischen den Elektroden hinsichtlich konstruktiver Interferenz durch Schichtdickenvariation der p- und n-Schichten optimiert werden, ohne Einbußen bezüglich der Ladungsbalance zu erhalten. Die Anzahl der dafür notwendigen Experimente lässt sich durch vorherige Simulationsrechnungen stark reduzieren. Für diesen Prozess wurde die Lichtintensität in Vorwärtsrichtung ($\vartheta = 0^\circ$) herangezogen und mit der kommerziellen Dünnschichtoptik-Software ETFOS der Firma *Fluxim* berechnet [53, 162]. Abbildung 5.3 a zeigt die simulierte photometrische Vorwärtsemission in Abhängigkeit der p- und n-Schichtdicke der in Abbildung 5.2 erwähnten $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ -OLED. Dabei sind ausgeprägte Maxima und Minima der konstruktiven und destruktiven Interferenz zu erkennen.

Im Experiment wurde das intensivste, erste Maximum für die n- und p-Seite gewählt ($n = 40 \text{ nm}$, $p = 40 \text{ nm}$). Um die Verlässlichkeit der Software zu

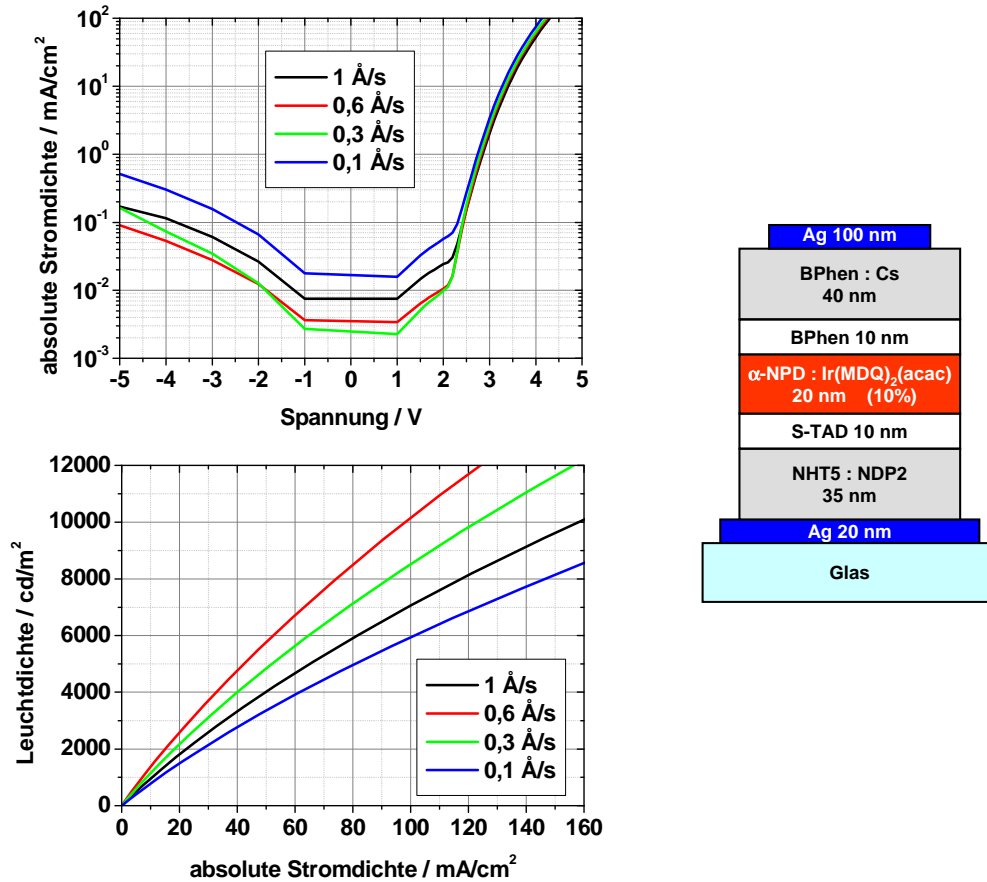


Abbildung 5.2: L-j-U-Kennlinien der gezeigten OLED-Struktur unter Variation der Verdampfungsrate des Silbergrundkontaktes. Die besten Kennlinien ergeben sich bei einer Rate von 0,6 Å/s.

prüfen, wurde die Schichtdicke der p-Seite um dessen Maximum im Bereich von 30-50 nm variiert. Dabei ist auf zueinander passende Vergleichsgrößen zu achten. Dafür herangezogen wird die relative Leuchtdichte der Simulation und die Stromeffizienz der OLEDs, da beide Größen direktionale und photometrische Größen sind. Durch den Bezug auf die Stromeffizienz werden außerdem elektrische Effekte eliminiert. Die höchsten Stromeffizienzen bei $p = 45$ nm (Abbildung 5.3 b) zeigen die gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation.

Bekanntlich wird bei OLEDs mit verstärkter Kavität eine erhöhte Vorwärts-emission beobachtet. Ein solches Verhalten wird durch diese Experimente mit OLEDs auf reiner Ag-Anode bestätigt. Zum einen wurden mit 58 cd/A bei 100 cd/m² wesentlich höhere Stromeffizienzen im Vergleich zu Standard ITO-

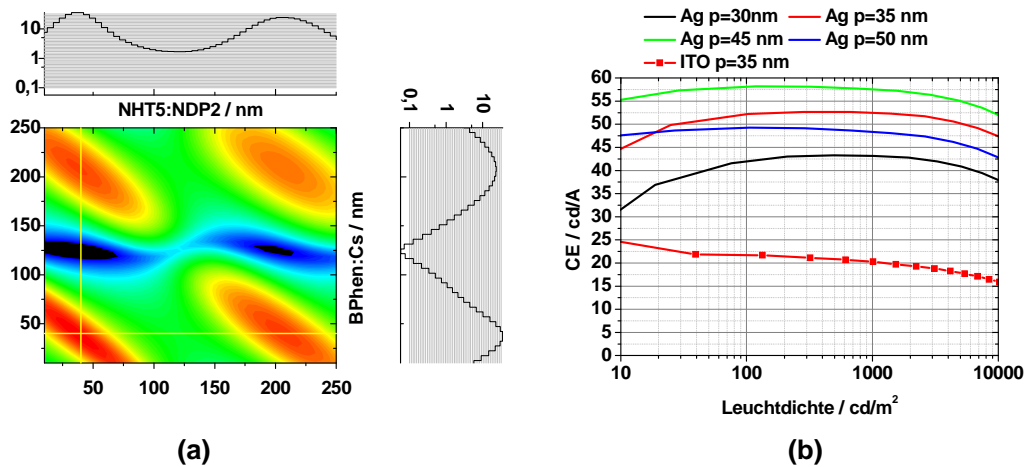


Abbildung 5.3: Übereinstimmung der Simulationsdaten der relativen Vorwärts-Lumineszenz (a) mit der maximalen Stromeffizienz (b) der roten $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ -OLED-Struktur aus Abbildung 5.2 unter Variation der p- und n-Schichtdicke. Die gelben Linien in (a) markieren das erste Intensitätsmaximum.

Proben gemessen, welche nur etwa 24 cd/A bei der gleichen Helligkeit erreichen, wie sehr deutlich aus Abbildung 5.3 b hervorgeht. Zum zweiten wurde die erhöhte Vorwärtsemission durch die Zenitwinkelverteilungen bestätigt, welche durch Goniometermessungen aufgenommen wurden (Abbildung 5.4 a). Ebenso wird die erwartete Verschmälerung der EL-Spektren beobachtet, wie Abbildung 5.4 b deutlich zeigt. Aus der Schwankung der EL-Maxima mit der p-Schichtdicke geht die starke Sensitivität der Resonanzwellenlänge bezüglich der optischen Weglänge hervor.

Da allerdings eine echte Auskopplungssteigerung ausschließlich auf der Erhöhung der integrierten Effizienzgrößen (Leistungs- und externe Quanteneffizienz) basieren kann, wurden mit diesen Proben Messungen in der Ulbrichtkugel durchgeführt (Abbildung 5.5). Dabei zeigte sich jedoch keine Verbesserung gegenüber den Proben mit einer ITO-Anode. Die beste Probe dieser Kavitätsserie mit einer 45 nm dicken p-Schicht erreicht in der Ulbrichtkugel 23 lm/W bei einer Stromdichte von 5 mA/cm^2 , während eine ITO-Probe bei gleicher Stromdichte einen ähnlichen Wert von 21 lm/W erreicht. Deutliche Unterschiede gibt es allerdings in der externen Quanteneffizienz. Die beste Kavitätsprobe erreicht mit $6,1\%$ nur den halben Wert der ITO-OLED.

Da mit der externen Quanteneffizienz die ausgekoppelten Photonen unabhängig von Winkel und Energie gezählt werden, stellt die externe Quanteneffizienz die letztlich relevante Vergleichsgröße in Auskopplungsexperimenten dar. Demnach liegt hier bei Einführung einer solchen Ag/pin/Ag-Kavität eine Reduktion der externen Emission vor. Die gleichen Leistungseffizienzen im Ver-

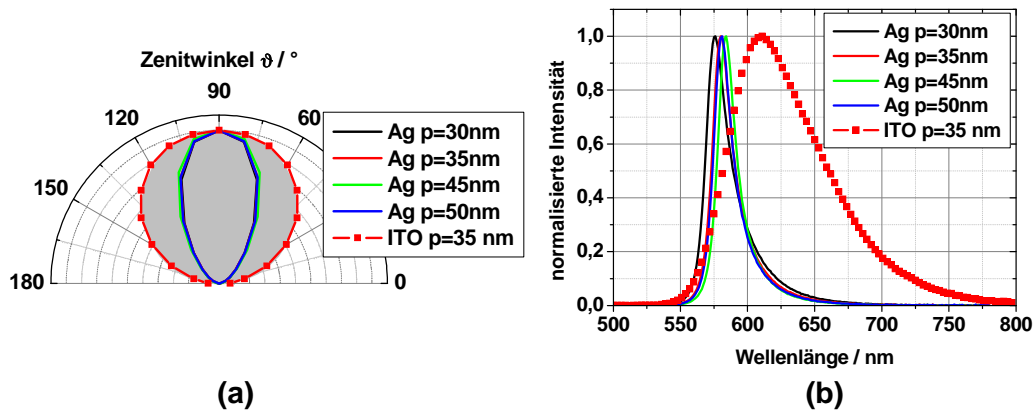


Abbildung 5.4: Zenitwinkelverteilung der Emission (a) und EL-Spektren (b) roter $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ -Kavitätsdioden im Vergleich zur Standard-ITO-Probe. Die Kavitätsproben zeigen eine erhöhte Vorwärtsemission (a) und schmalere Spektren (b). Die graue Fläche in (a) markiert die Lambertsche Charakteristik, welche die ITO-Probe erfüllt.

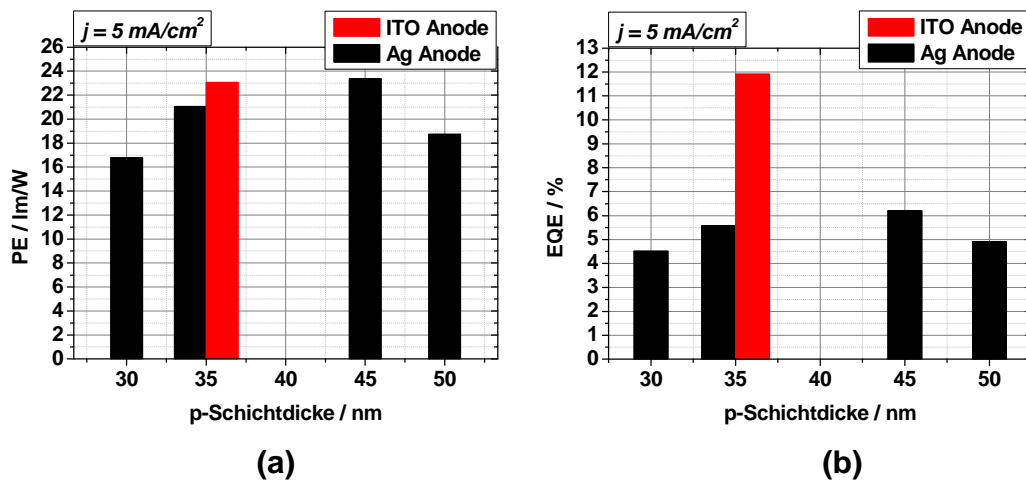


Abbildung 5.5: In der Ulbrichtkugel gemessene Leistungseffizienz (a) und externe Quanteneffizienz (b) roter $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ -Kavitätsdioden im Vergleich zur Standard-ITO-Probe. Die Kavitätsproben koppeln dabei weniger Licht aus als das Standard-Bauteil (b).

gleich mit ITO werden nur erreicht, da durch die Gelb-Verschiebung der EL-Spektren (Abb. 5.4 b) der Kavitätsproben das Überlapp-Integral mit der $V(\lambda)$ Kurve vergrößert wird, welches in die Berechnung von der Leistungseffizienz eingeht (s. Formel 3.2).

Insgesamt wurden mit diesem Silberanoden-Ansatz zwar starke directionale Anstiege der Emission beobachtet, die integrierten Effizienzgrößen blieben

dabei allerdings unberührt (Leistungseffizienz) oder wurden reduziert (externe Quanteneffizienz). Demnach findet bei diesen Strukturen nur eine Emissionsumverteilung bezüglich des Zenitwinkels und der Photonenenergie statt.

OLEDs MIT ITO/AG-ANODEN

Den Mikrokavitätsansatz weiter verfolgend, wurde in detaillierteren ETFOS-Simulationen bei der Kombination von ITO- und semitransparenter Ag-Anoden ein weitaus höherer Emissionsanstieg gefunden. Beide Schichten wirken dabei als Anode und tragen zur Mikrokavität bei. Diese Resultate wurden durch Dr. Robert Nitsche (IAPP) mit dem optischen Modul der Software SIMOLED verifiziert [163]. Die ITO/Ag-Methode wurde experimentell anhand von elektrisch optimierten RGB-pin-Strukturen untersucht, welche die höchste interne Effizienz zeigen (Abb. 5.6) [83, 130]. Da für phosphoreszente blaue OLEDs nur der sehr instabile Emittor FIrpic zur Verfügung stand, wurde eine Singulett-emissionsstruktur, basierend auf dem fluoreszenten Spiro-DPVBi verwendet.

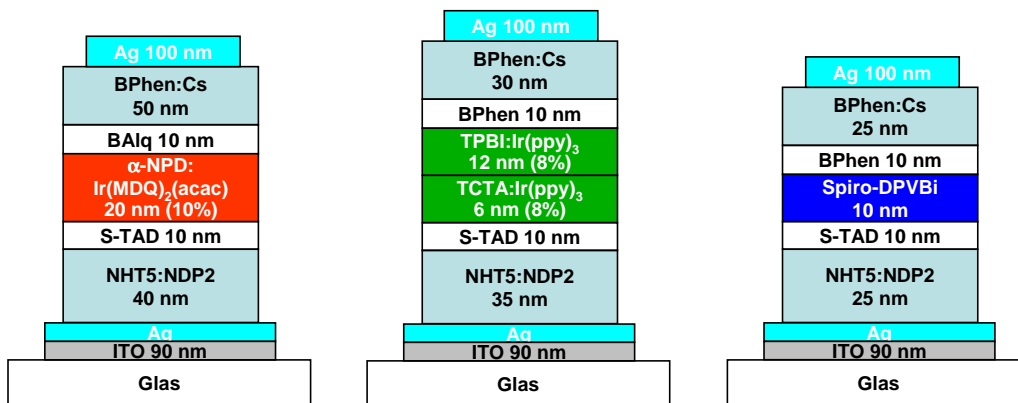


Abbildung 5.6: Strukturen der mit dem ITO/Ag-Anodenansatz untersuchten RGB-OLEDs. Durch die zusätzliche Silberschicht auf der Anode wird die Güte der Kavität des Bauteils erhöht.

Die Dicke der organischen Transportschichten wurde dabei bezüglich der totalen Kavitätslänge zwischen einer ITO(90 nm)/Ag(20 nm)-Anode und der 100 nm dicken Silberkathode hinsichtlich des jeweiligen RGB-Emissionsspektrums mit ETFOS optimiert. Abbildung 5.7 zeigt dies am Beispiel der verwendeten grünen D-EML-Struktur. Aufgrund der höchsten Intensität wurde das erste Maximum für die n- und p-Seite gewählt. Neuere experimentelle Untersuchungen zeigen allerdings eine nochmalige, bis zu 30-prozentige Steigerung im zweiten Maximum der n-Seite [164]. Dies beruht auf der Reduzierung von Oberflächenplasmonen an der metallischen Kathode mit zunehmender Entfernung der Rekombinationszone von der Kathode [165, 166]. Solche Effekte sind

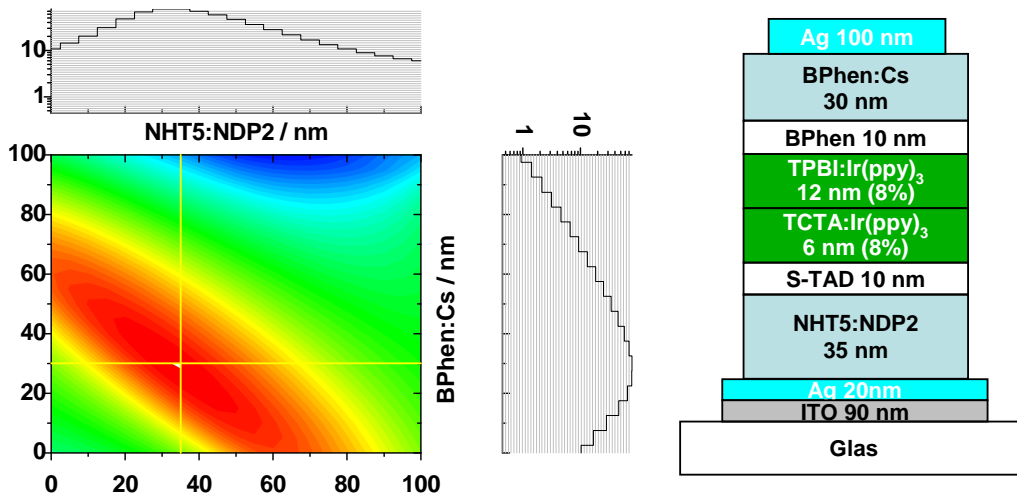


Abbildung 5.7: Simulierte Intensitätsverteilung einer grünen Kavitätsdiode der gezeigten Struktur unter Variation der Transporterschichtdicken. Die gelben Linien markieren das Intensitätsmaximum.

allerdings in der Software ETFOS nicht implementiert.

Anhand der ermittelten optimalen Kavitätsstruktur wurde die relative Vorwärtsemission dieser RGB-OLEDs in Abhängigkeit der Silberschichtdicke der Anode im Bereich von 0-40 nm simuliert. Es wurden dabei starke Anstiege der Emission mit zunehmender Silberschichtdicke beobachtet. Diese Daten wurden mit der relativen Stromeffizienz aus dem Experiment verglichen (Abbildung 5.8). Dabei ist wieder auf die directionale photometrische Qualität der Stromeffizienz zu achten, womit diese sich nur auf die simulierte Leuchtdichte beziehen lässt.

Abbildung 5.8 zeigt eine gute tendenzielle Übereinstimmung beider Größen für dickere Silberschichten. Die beobachtbaren Unterschiede bei sehr dünnen Ag-Schichtdicken können auf ein Insel-artiges Silberwachstum zurückgeführt werden, bei dem sich die optischen Konstanten des Films ändern [167]. Dieser physikalische Hintergrund ist in ETFOS nicht implementiert. Des Weiteren zeigt sich eine eher schwache Emissionsverstärkung für blaue OLEDs, welche im Experiment sowie in der Simulation beobachtbar ist. Der Hintergrund dafür besteht darin, dass die spektrale Verschiebung der Kavitätsresonanzwellenlänge zu höheren Energien (kürzeren Emissionswellenlängen) unter Variation der Silberschichtdicke und des Zenitwinkels wesentlich stärker im kurzwelligen Bereich ausgeprägt ist. Dies führt zu kleineren Anstiegen der Leuchtdichte und der Leistungseffizienz für blaue OLEDs aufgrund der Faltung der stark verschobenen optischen Kavitätsresonanz mit dem Emitterspektrum und der visuellen $V(\lambda)$ Kurve. Die stärkere Zenitwinkelabhängigkeit der Kavitätsresonanzwellen-

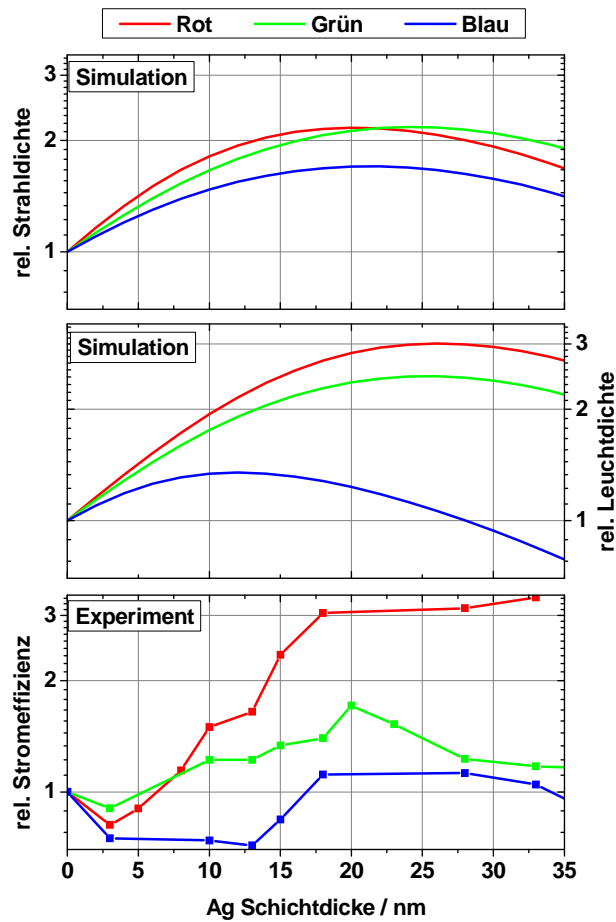


Abbildung 5.8: Vergleich der relativen Intensität der Vorwärtsemission von Simulation und Experiment in Abhängigkeit der Dicke der zusätzlichen Ag-Schicht auf der ITO-Anode (normalisiert auf die Werte ohne Silberschicht). Die Messdaten wurden der Stromeffizienz bei 100 cd/m^2 Helligkeit entnommen. Die directionale photometrische Qualität der Stromeffizienz ermöglicht den direkten Vergleich mit der simulierten Leuchtdichte in Vorwärtsrichtung. Dabei ist eine tendenzielle Übereinstimmung zu beobachten. Die Abweichungen bei sehr dünnen Ag-Schichten resultieren aus der Änderung der optischen Konstanten des Films durch ein Insel-artiges Silberwachstum. Dies wird in der Simulation nicht berücksichtigt.

länge im blauen Teil des Spektrums führt zu einer kleineren Verstärkung des Lichts unter großen Winkeln. Dadurch wird auch die externe Quanteneffizienz blauer Kavitätsstrukturen nicht so stark erhöht wie bei Kavitätsdioden mit größerer Emissionswellenlänge. Im Gegensatz dazu ist die spektrale Verschiebung der Resonanzwellenlänge für grüne und rote spektrale Regionen weitaus geringer und für Rot nahezu vernachlässigbar. Daher sind insbesondere für rote und grüne OLEDs signifikante Emissionssteigerungen zu beobachten.

Da auch bei diesen Mikrokavitätsstrukturen ein nicht-Lambertsches Emissionsverhalten zu erwarten ist und somit eine Bestimmung der integrativen Effizienzgrößen basierend auf der Leucht- und Strahldichte inkorrekt wird, wurden spektral- und zenitwinkelaufgelöste Messungen der Strahlungsintensität $I_e(\vartheta, \lambda)$ durchgeführt, um die Leistungs- und Quanteneffizienzen berechnen zu können. Die Leistungseffizienz und die externe Quanteneffizienz ergeben sich wie in Kapitel 3.3 bereits erwähnt aus dem Lichtstrom Φ_v bzw. aus dem Photonen-Elektronen-Quotienten \dot{n}_γ/\dot{n}_e über die radiometrischen und photometrischen Gleichungen

$$\eta_p(U, j) = \frac{\Phi_v}{UjA} = \frac{2\pi K_m}{UjA} \iint_{\vartheta \lambda} I_e(\vartheta, \lambda) V(\lambda) \sin \vartheta d\vartheta d\lambda \quad (5.4)$$

und

$$\eta_q(j) = \frac{\dot{n}_\gamma}{\dot{n}_e(j)} = \frac{2\pi e}{jAhc} \iint_{\vartheta \lambda} \lambda I_e(\vartheta, \lambda) \sin \vartheta d\vartheta d\lambda \quad (5.5)$$

aus den wellenlängen- und winkelabhängigen Integralen über die gesamte Vorwärtshemisphäre [10, 146, 168]. Zur formalen Herleitung der Effizienzgleichungen sei hier auf den mathematischen Anhang A.1 verwiesen, in dem diese ausführlich beschrieben ist. Für die Gültigkeit dieser Formeln muss lediglich eine azimutale Rotationssymmetrie der Emission, beschrieben durch

$$I_{e,v}(\Omega, \lambda) = 2\pi I_{e,v}(\vartheta, \lambda) \sin \vartheta \neq f(\varphi) \quad (5.6)$$

vorliegen. Wenn des Weiteren die gesamte Effizienz-Strom-Abhängigkeit aus nur einer $I_e(\vartheta, \lambda)$ -Messreihe am Strompunkt a bestimmt werden soll, muss die Emission eine spektrale Invarianz bezüglich des Stromes aufweisen, d.h. es muss

$$\frac{I_{e,v}(\Omega_k, \lambda, j_a)}{I_{e,v}(\Omega_k, \lambda, j_b)} \neq f(\lambda) \quad (5.7)$$

gelten. Allgemein werden diese beiden Randbedingungen bei monochromen OLEDs mit kleiner Fläche, wie sie hier hergestellt werden, voll erfüllt, was auch experimentell bestätigt werden konnte.

Abbildung 5.9 zeigt die Messungen der Zenitwinkel- und Wellenlängenabhängigkeit der Emission in der gesamten Vorwärtshemisphäre für die in Abbildung 5.6 beschriebenen RGB-Strukturen, mit und ohne zusätzlicher Silber-schicht auf der ITO-Anode. Die experimentell gefundenen, optimalen Silber-schichtdicken betragen 23 nm für rote, 23 nm für grüne und 18 nm für blaue OLEDs. Wie bereits im letzten Abschnitt anhand von einfachen Silberanoden-OLEDs beschrieben (s. Abb. 5.4 b), resultiert auch hier aus der Einführung

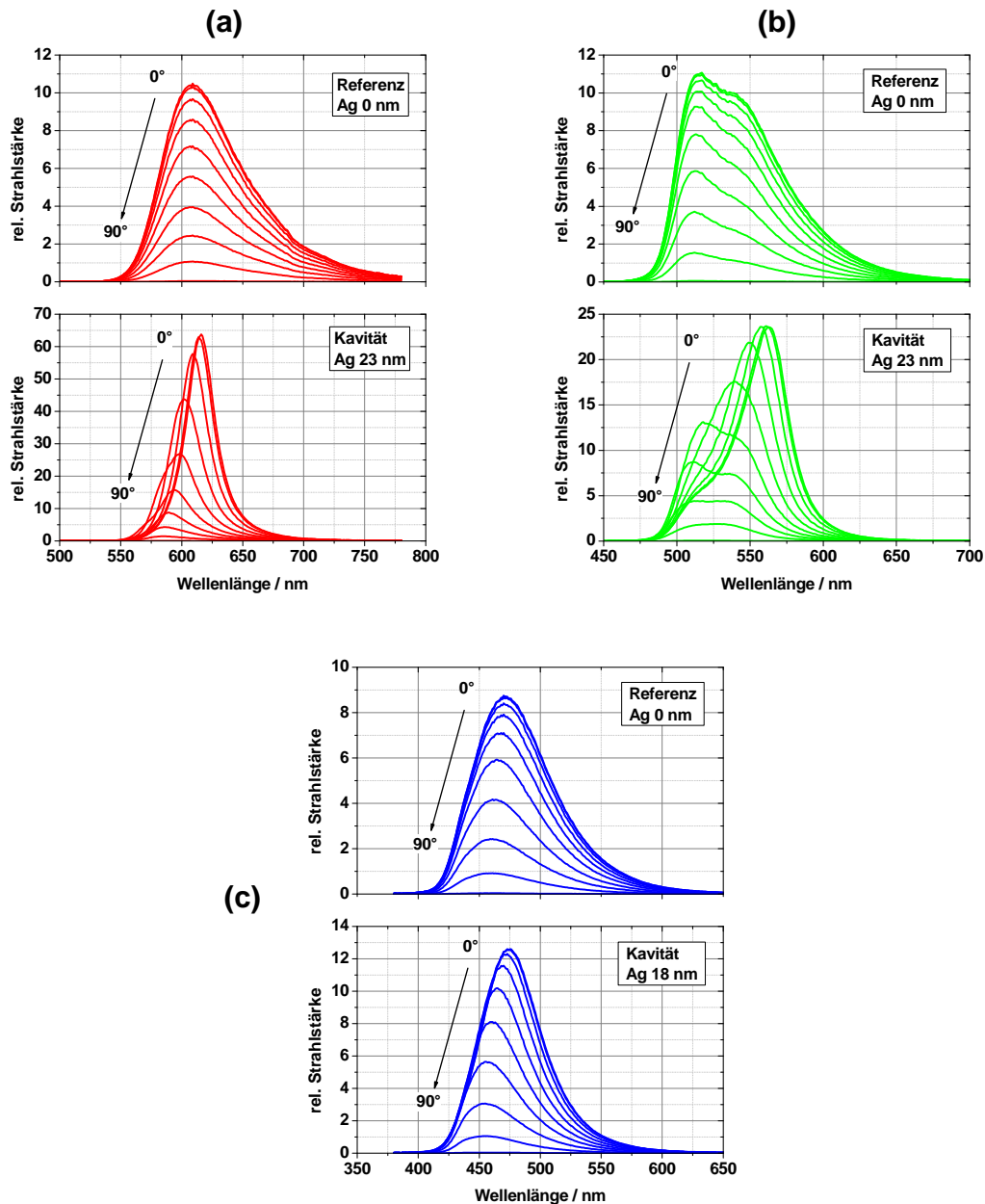


Abbildung 5.9: Vergleich der Zenitwinkel- und Wellenlängenabhängigkeit der Emission zwischen ITO- und ITO/Ag-RGB-OLEDs (Winkel in 10°-Schritten). Deutlich erkennbar ist die Versmälnerung der Spektren sowie deren spektrale Verschiebung unter größeren Winkeln bei Kavitätsdioden. Diese Effekte sind bei Rot (a) und Grün (b) stärker ausgeprägt, als bei Blau (c).

der Silberkavität eine Verschiebung und eine Versmälnerung der EL-Spektren. Insbesondere ist die spektrale Verschiebung dabei unter großen Winkeln sehr

ausgeprägt. Auch reagiert die Emission bei kürzeren Wellenlängen weniger auf die Mikrokavität, was durch breitere Kavitätsspektren bei Blau im Vergleich zu Rot erkennbar ist. Dieses Verhalten zeigt die erwartete Übereinstimmung mit den Qualitätsfaktoren der Kavitäten (s. Formel 5.1 und 5.2), welche für große Wellenlängen bei den verwendeten Schichtstrukturen ansteigen.

Aus der spektralen Integration der Intensitäten aus Abbildung 5.9 ergibt sich eine polare Darstellung über den Zenitwinkel (Abb. 5.10). Bei ITO-OLEDs ist eine näherungsweise Lambertsche Verteilung erkennbar, wohingegen ausgeprägte Kosinus-Abweichungen mit stärkerer Vorwärtsausrichtung für Kavitätsstrukturen festgestellt werden.

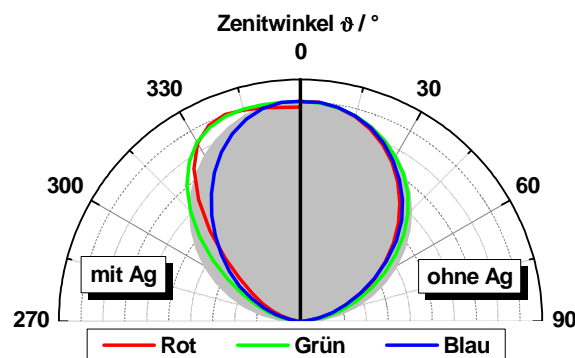


Abbildung 5.10: Polardarstellung der spektral integrierten Zenitwinkelabhängigkeit der Emission von RGB-OLEDs mit und ohne zusätzliche Silberkavität aus Abbildung 5.9. Die Ag-Schichtdicken betragen hier ebenfalls 23 nm für Rot, 23 nm für Grün und 18 nm für Blau. Die graue Fläche markiert eine Lambertsche Verteilung.

Abbildung 5.11 zeigt die berechneten Effizienzen der OLEDs mit ITO- und ITO/Ag-Anoden mit optimaler Silberschichtdicke gemäß den Gleichungen 5.4 und 5.5. Um die erhaltenen Werte zu verifizieren, wurden Vergleichsmessungen in der Ulbrichtkugel bei verschiedenen Helligkeiten durchgeführt. Diese zeigen eine hervorragende Übereinstimmung mit den berechneten Werten, wie ebenfalls in Abbildung 5.11 ersichtlich ist.

Des Weiteren ist in diesen Graphen ein sehr ausgeprägter Effizienzanstieg bei OLEDs mit ITO/Ag-Anode, insbesondere bei Rot und Grün erkennbar. Dies folgt aus erhöhter externer Emission bei nahezu identischen j - U -Kennlinien für ITO- und ITO/Ag-OLEDs. Bei blauen Kavitätsdioden fällt der Effizienzanstieg aufgrund des kleineren Qualitätsfaktors der Mikrokavität nur gering aus.

Um den Hintergrund der Effizienzanstiege zu bestimmen, wurden die RGB-OLEDs mit verschiedenen Silberschichtdicken auf der ITO-Anode in der Ulbrichtkugel bei konstanter Stromdichte und abgeklebten Substratkanten untersucht. Des Weiteren wurden zusätzliche Messungen mit einer Glas-Halblinse

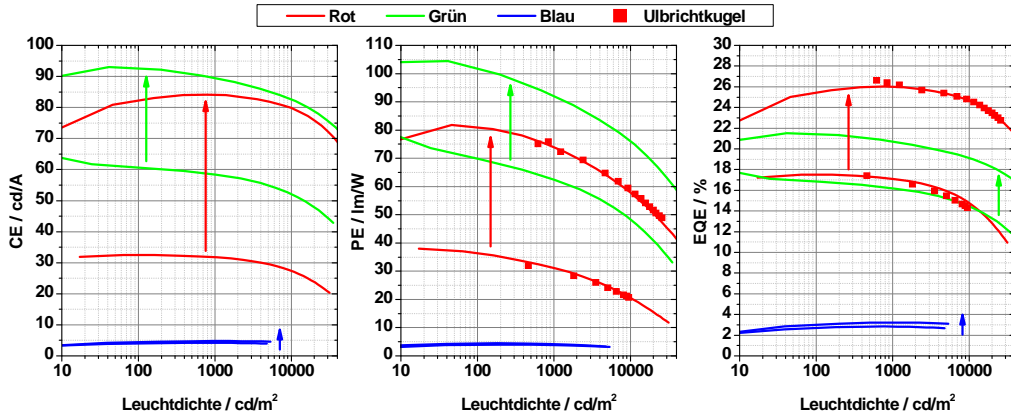


Abbildung 5.11: Berechnete Effizienzcharakteristika der RGB-OLEDs mit und ohne zusätzliche Silberschicht (Rot 23 nm, Grün 23 nm, Blau 18 nm) auf der ITO-Anode in voller Übereinstimmung mit Messungen in der Ulbrichtkugel. Die Pfeile verdeutlichen den teilweise sehr starken Effizienzanstieg bei Kavitätsdioden [146].

auf der OLED durchgeführt, um sämtliche Substratmoden in externes Licht zu wandeln. Die Linse mit dem gleichen Brechungsindex wie der des Substrates befindet sich zentral auf der OLED und wird mit einem Immersionsöl aufgebracht. Da die Linse wesentlich größer ist ($d \sim 6$ cm) als die aktive Fläche der OLED ($A \sim 2,5$ mm), werden Totalreflexionen unterbunden. Jedes emittierte Photon trifft unter 90° auf die Glas/Luft-Grenzfläche und wird somit ausgekoppelt. Da weiterhin die Substratkanten bei dieser Messung nicht verdeckt werden, erhält man damit alles Licht, welches normalerweise im Substrat gefangen bleibt. Unter der Annahme, dass bei einer konventionellen ITO-Anode (Lambertsches Verhalten) der Auskopplungsfaktor $\xi = 0,2$ wie in Kapitel 2.6 beschrieben beträgt, lässt sich die interne Quanteneffizienz mit

$$\eta_i = 5 \cdot \eta_q \quad (5.8)$$

abschätzen. Da die j - U -Kennlinien mit der Silberschichtdicke nicht variieren, bleiben somit auch die Faktoren der internen Quanteneffizienz, insbesondere γ , stabil. So kann davon ausgegangen werden, dass sich die interne Quanteneffizienz mit zusätzlicher Ag-Schicht nicht ändert. Stattdessen ist eine Umverteilung des Lichts zwischen den drei verschiedenen Moden und damit eine Änderung von ξ zu erwarten. Genau dieses Verhalten zeigen die Histogramme in Abbildung 5.12.

Wie schon bei der Stromeffizienz zu beobachten war (s. Abb. 5.8), sinken zunächst bei ca. 5 nm Ag auch die integrativen Effizienzen, da hier die Absorption der Silberschicht den schwachen Kavitätseffekt dominiert. Es lässt sich aber

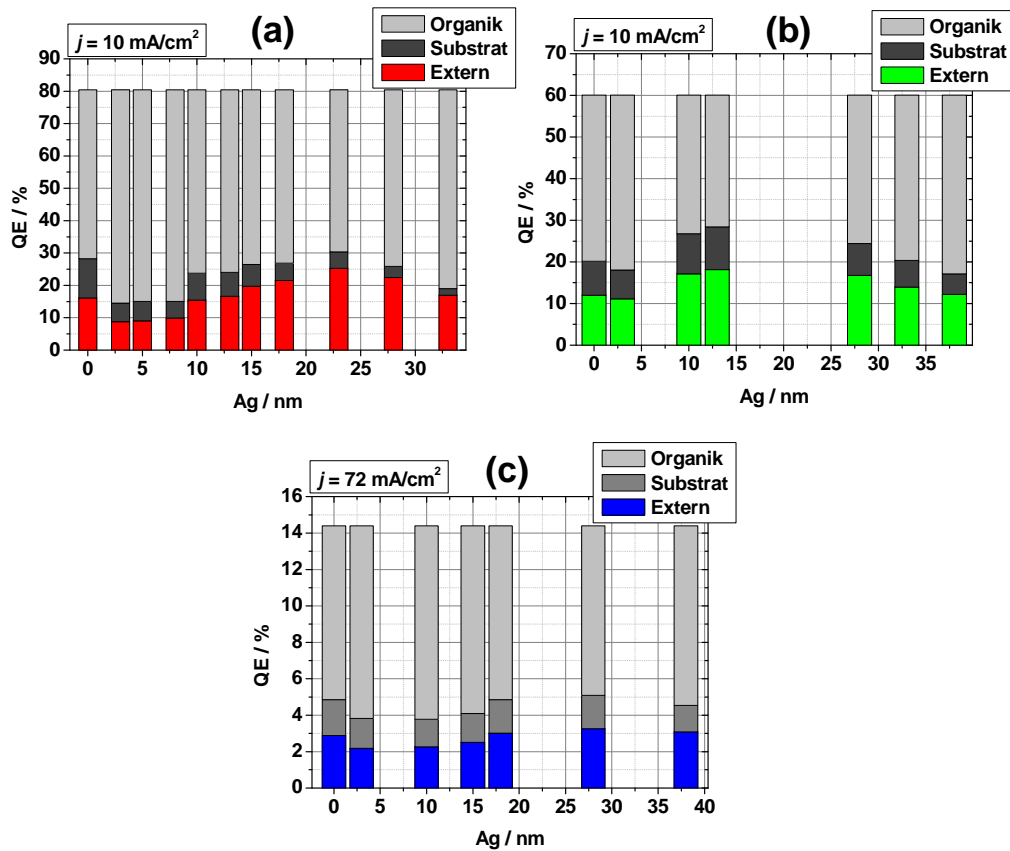


Abbildung 5.12: In der Ulbrichtkugel gemessene Lichtverteilung auf die drei Modi der planaren RGB-OLEDs (Rot(a), Grün(b), Blau(c)) in Abhängigkeit der Silberschichtdicke auf der ITO-Anode. Die Organik-Moden wurden mit Gleichung 5.8 berechnet. In den Histogrammen für Grün (b) und Blau (c) fehlen aufgrund von Verkapselungsproblemen einige Messwerte.

eine deutliche Reduktion der Substrat- und Organikmoden mit steigender Kavität, d.h. mit dickeren Silberschichten auf der ITO-Anode insbesondere bei Rot erkennen. Die Umverteilung des Lichts fällt bei der Leistungseffizienz aufgrund der physiologischen Wichtigkeit der Spektren etwas größer aus. In der Verteilung der Quanteneffizienzen ist allerdings sehr genau eine höhere Konversion in externes Licht erkennbar, da hier nur die Photonenzahl eingeht. Damit kann bei dieser ITO/Ag-Methode von einer echten Auskopplungserhöhung gesprochen werden.

Bezüglich der Effizienzerhöhung schafft Tabelle 5.1 zusammenfassend einen Überblick für die drei RGB-ITO-OLEDs und die RGB-ITO/Ag-OLEDs mit optimaler Silberschichtdicke. Zur schnellen Charakterisierung der Stärke der Verbesserung wird an dieser Stelle der Effizienzquotient zwischen der jeweiligen Diode mit und ohne Silberschicht auf der ITO-Anode als ein Effizienzsteige-

rungsfaktor ε eingeführt, der sich hinsichtlich des Effizienztyps unterscheidet. So werden natürlich für den Stromeffizienzfaktor ε_c aufgrund des Richtungs- und photometrischen Hintergrundes die höchsten Werte erzielt, gefolgt von dem Leistungseffizienzfaktor ε_p , bei welchem integrative und photometrische Größen eingehen. Die kleinsten, aber dennoch beachtlichen Steigerungswerte zeigt die externe Quanteneffizienz, gekennzeichnet durch ε_q . Da die externe Quanteneffizienz wie erwähnt die Photonen unabhängig von deren Energie und Winkel zählt, verdeutlicht ε_q am meisten die erhöhte Lichtauskopplung. Der Faktor ε_q entspricht somit genau dem Betrag, um den sich der Auskopplungsfaktor ξ erhöht.

Farbe	Ag (nm)	CIE ⁰ (x;y)	ε_c	η_c (cd/A)	ε_p	η_p (lm/W)	ε_q	η_q (%)	ξ
Rot	23	0,66; 0,34	2,7	82	2,3	81	1,5	25,5	0,3
Grün	23	0,37; 0,61	1,5	93	1,5	101	1,3	21,5	0,26
Blau	18	0,14; 0,19	1,1	4,5	1,0	4,0	1,2	3,1	0,24
Rot	0	0,62; 0,38	1	31	1	36	1	17,5	0,2
Grün	0	0,30; 0,63	1	61	1	70	1	16,7	0,2
Blau	0	0,15; 0,19	1	4,0	1	4,0	1	2,7	0,2

Tabelle 5.1: Effizienzen η , Erhöhungsfaktoren ε , CIE-Farbkoordinaten (bei $\vartheta = 0^\circ$) und Auskopplungsfaktoren ξ bei 100 cd/m^2 für RGB-OLEDs mit optimaler Silberschichtdicke im Vergleich zu Standard-RGB-OLEDs mit ITO-Anode.

Der für Anwendungen relevante Nachteil von Kavitätsansätzen ist deren Farbvariation durch verschobene Spektren bei verschiedenen Zenitwinkeln, wie in Abbildung 5.9 deutlich zu erkennen ist. Diese experimentell ermittelten spektralen Winkelabhängigkeiten wurden mit guter Übereinstimmung durch Dr. Mauro Furno (IAPP) mit dem optischen Modul der Software SIMOLED verifiziert [169]. Je stärker die Kavität ausgeprägt ist (Rot und Grün), desto schmaler werden die Spektren und umso größer sind die spektralen Verschiebungen mit dem Winkel. Gewöhnliche ITO-Proben zeigen hingegen eine nahezu konstante spektrale Form für $\Delta\vartheta$ (s. Abb. 5.9).

Um die spektrale Verschiebung bei den Kavitätsdioden zu unterdrücken, wurde eine auf Mikrolinsen basierende Auskopplungsfolie S10-2 der Firma OPTMATE (Linsendurchmesser $10 \mu\text{m}$, Linsenhöhe $5 \mu\text{m}$, Brechungsindex 1,59) mit Immersionsöl auf die Proben aufgebracht. Die Linsen verursachen dabei eine Streuung der ausgekoppelten Photonen und somit eine Durchmischung deren verschiedener Energien. Auf diese Weise lässt sich die CIE-Verschiebung zumindest reduzieren [170]. In den Abbildungen 5.13 und 5.14 sind Vergleiche der daraus resultierenden Farbkoordinaten zwischen OLEDs mit und ohne Folie dargestellt.

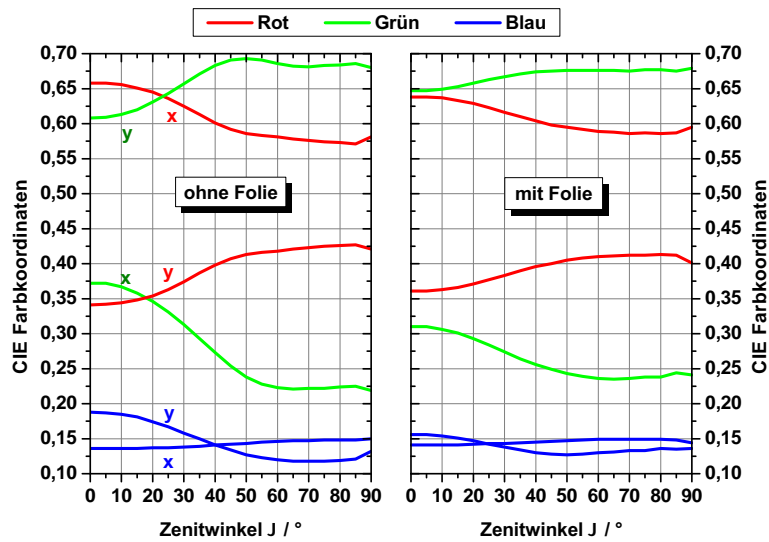


Abbildung 5.13: Zenitwinkelabhängigkeit der Farbkoordinaten von ITO/Ag-Kavitätsdioden (Silberschichtdicken: Rot 23 nm, Grün 23 nm, Blau 18 nm), welche mit einer Streufolie bestehend aus Mikrolinsen verringert werden kann [146].

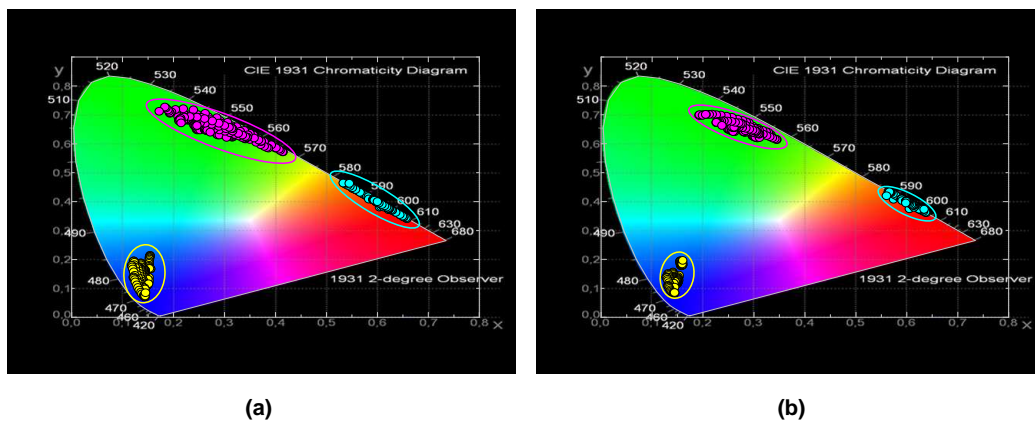


Abbildung 5.14: Winkelabhängige Streuung der Farbkoordinaten der ITO/Ag-Kavitätsdioden (Silberschichtdicken: Rot 23 nm, Grün 23 nm, Blau 18 nm) im CIE-Diagramm (a), welche mit einer Mikrolinsenfolie verringert wird (b). Dadurch ist die Farbverschiebung vom menschlichen Auge nahezu nicht mehr wahrnehmbar.

Eine zusätzliche Auskopplungserhöhung unter Benutzung der Folie durch weitere Konversion der Substratmoden in externes Licht konnte allerdings nicht festgestellt werden. Aufgrund des ohnehin schon stark reduzierten Lichtanteils

im Substrat wegen der durch den Kavitätsansatz hervorgerufenen erhöhten Vorwärtsemission, verliert die Folie ihre Auskopplungsfunktion, welche nur bei Lichtpfaden außerhalb des Totalreflexionsbereiches wirkt.

5.3 IMPLEMENTIERUNG VON STREUSCHICHTEN

Um den gezeigten Nachteil der Farbverschiebungen bei OLEDs mit Mikroka-
vitäten als Auskopplungsmethode zu umgehen, wurden des Weiteren verschie-
dene Streuungskonzepte untersucht. Der Fokus lag dabei auf Ansätzen, die eine
Umverteilung der Organikmoden bewirken können, da für eine Auskopplung
der Substratmoden beispielsweise mit Mikrolinsenfolien bereits hinreichend er-
folgreiche Methoden bestehen. Die Auskopplungsansätze, welche auf die Orga-
nikmoden wirken, basieren im Wesentlichen immer auf der Implementierung
rauer, optisch aktiver Streuschichten in die OLED selbst. Eine sehr große ex-
perimentelle Herausforderung besteht dabei darin, mehr Licht effektiv aus der
Organik in das Substrat streuen zu können, während aber die elektrischen Ei-
genschaften der optimierten hocheffizienten pin-OLEDs und damit die interne
Quanteneffizienz unberührt bleiben.

RAUE ZAO-ANODEN

Eine Aufrauung der Anodenoberfläche kann zur effektiven Streuung und da-
durch zu erhöhter Lichtauskopplung führen, wenn sich die Längenskala der
Rauigkeit im Bereich der Emissionswellenlänge befindet. Vom Forschungszen-
trum Jülich wurden für diese Zwecke Glassubstrate mit rauen ZAO-Schichten
bereitgestellt [149]. Die Rauigkeit wurde durch Ätzung der glatten, 300 nm
dicken ZAO-Schichten mit verdünnter Salzsäure (0,5 % HCl) über 15 s bzw.
25 s hinweg realisiert. Die durchschnittlichen Schichtdicken betragen nach dem
Ätzvorgang 230 nm und 190 nm. Die Rauigkeit verursacht eindeutige Streuef-
fekte, wie in der reduzierten Transmission und Reflexion der verschiedenen
ZAO-Substrate zu erkennen ist (Abbildung 5.15). Dieser Schluss beruht auf
der Annahme, dass sich die optischen Konstanten, insbesondere die Absorpti-
on, nicht durch die zusätzliche Oberflächenrauigkeit ändern.

Die Topographie der rauen ZAO-Substrate zeigen die AFM-Aufnahmen in
Abbildung 5.16 am Beispiel der 25 s lang geätzten Probe mit durchschnittlich
190 nm ZAO-Dicke. Die laterale Rauigkeit beträgt etwa 2 μm , die Höhenunter-
schiede ca. 120 nm. Solche Unebenheiten der Anode führen allerdings in der
OLED unweigerlich zum Kurzschluss bzw. zum sofortigen Totalausfall. Dieses
Problem kann mit Hilfe dickerer p-Transportschichten umgangen werden, da
diese erstens einen Glättungseffekt erzielen, was ebenfalls in Abbildung 5.16 für
190 nm ZAO/300 nm MeO-TPD mit einer Höhenrauigkeit von nur noch 40 nm

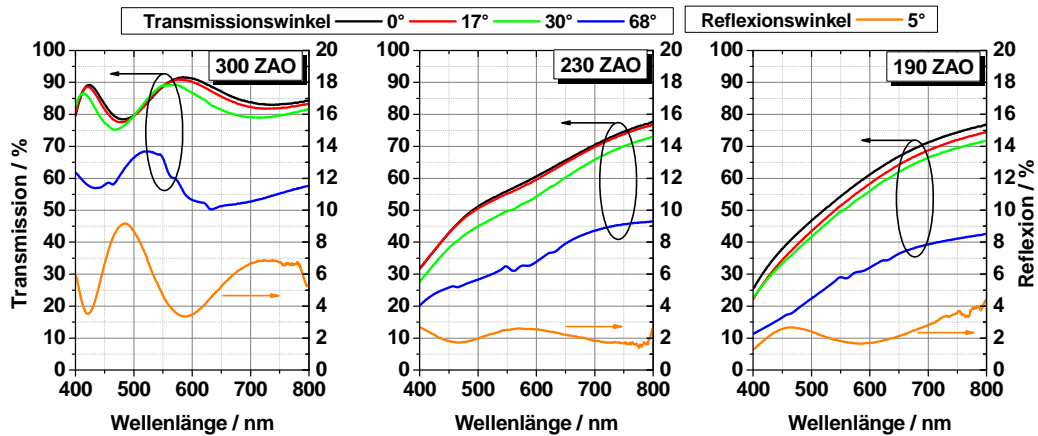


Abbildung 5.15: Abnahme der Transmission und Reflexion von rauhen geätzten ZAO-Substraten (230 nm, 190 nm) im Vergleich zu glattem ZAO (300 nm).

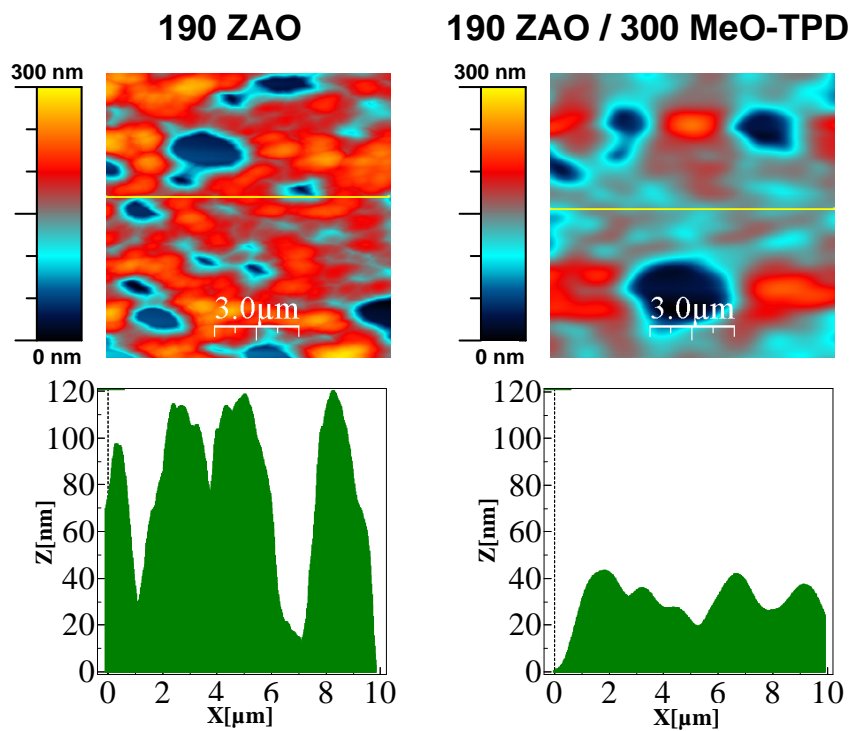


Abbildung 5.16: AFM-Aufnahmen (oben) sowie Höhenprofile (unten) eines rauhen, 25s lang geätzten ZAO-Substrates (li.) und des gleichen Substrates mit einer 300 nm dicken MeO-TPD-Schicht (re.). Durch die dicke organische Schicht tritt ein deutlicher Glättungseffekt auf, welche insbesondere durch die gleichen Höhenskalen sichtbar wird.

gezeigt wird, und zweitens ein größerer Abstand zur Kathode erreicht wird.

Im OLED-Experiment mit ZAO-Anoden wurde eine orange-rote $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ -basierende Struktur gewählt, abgebildet in 5.17. Eine ITO-Vergleichsprobe wurde dennoch parallel angefertigt, um veränderte Laborbedingungen auszuschließen. Die glatte ZAO-Probe ist hier als Referenz gegenüber den geätzten ZAO-Substraten zu sehen, um nur Auskopplungsaspekte zu betrachten. Mit ETFOS wurden die Transportschichtdicken variiert und für die p-Seite das zweite Intensitätsmaximum gewählt. Wie aus den konstanten j - U -Kennlinien mit niedrigen Rückwärtsströmen in Abbildung 5.17 zu erkennen ist, gibt es durch die Wahl des zweiten p-Maximums keine negative Beeinflussung des elektrischen Anteils der OLEDs durch die Rauigkeit.

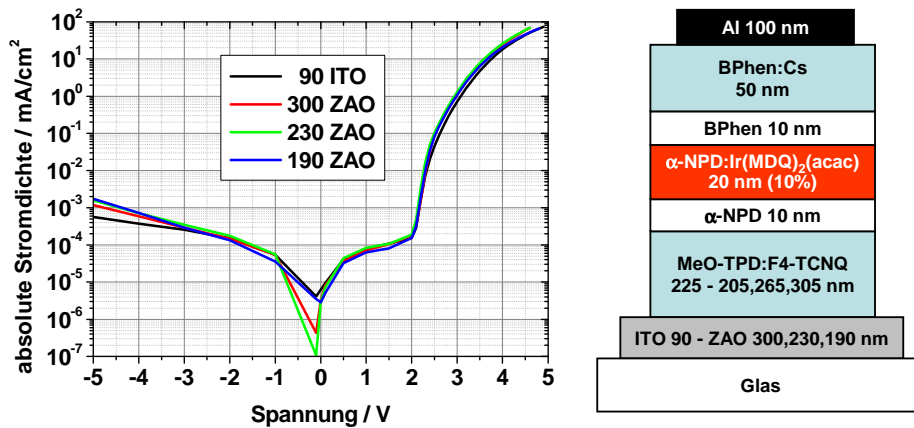


Abbildung 5.17: j - U -Kennlinien und Schichtstruktur der untersuchten OLEDs mit glatten und rauen ZAO-Anoden. Die dicke p -Schicht verursacht einen Glättungseffekt, welcher trotz der sehr hohen Rauigkeit der geätzten ZAO-Anoden zu stabilen Kennlinien führt.

Die in der Ulbrichtkugel gemessenen Quanteneffizienzen (QE) bleiben jedoch auch für raue ZAO-Anoden konstant. Ebenso zeigen die Lichtverteilung auf die drei Modi (Messung und Berechnung wie im vorigen Abschnitt beschrieben) und die Abstrahlcharakteristik der Dioden keine Veränderung (Abbildung 5.18). Dieses Verhalten begründet sich sehr wahrscheinlich durch das Fehlen der Lichtstreuung aufgrund eines ungenügenden Brechzahlunterschieds zwischen der Organik und des ZAO. Dieser ist jedoch Voraussetzung für eine effektive Streuung. Die in den Transmissions- und Reflexionsmessungen festgestellten starken Streueffekte für raues ZAO sind auf den optischen Luft/ZAO-Übergang zurückzuführen.

Um den Streueffekt an der rauen Oberfläche der ZAO-Anoden zu verstärken, wurde eine 20 nm dünne Silberschicht zwischen der Anode und der p -Schicht

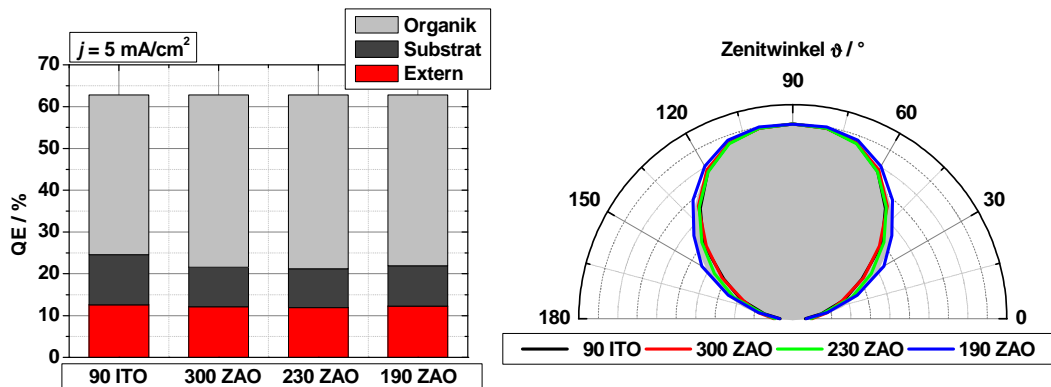


Abbildung 5.18: In der Ulbrichtkugel gemessene Lichtmodenverteilung sowie die Zenitwinkelabhängigkeit der untersuchten OLEDs mit glatten und rauhen ZAO-Anoden. Es wird keine Auskopplungserhöhung durch raue ZAO-Anoden beobachtet.

eingefügt (Abbildung 5.19). Dies sollte zu höheren Brechzahlgradienten an der rauhen Grenzfläche führen. Die Transportschichtdicken wurden hier ebenfalls mit ETFOS hinsichtlich der Kavität optimiert. Wegen des Glättungseffektes wurde wieder das zweite Intensitätsmaximum für die p-Seite gewählt. Die j - U -Kennlinien der glatten und aufgerauten ZAO-Proben zeigen jedoch trotzdem sehr hohe Leckströme im Vergleich zur ITO-Probe, wie Abbildung 5.19 zeigt. Ursache dafür könnte ein sehr unregelmäßiges Schichtwachstum von Silber auf ZAO sein, was zu höheren lokalen Spitzen-Feldstärken führt.

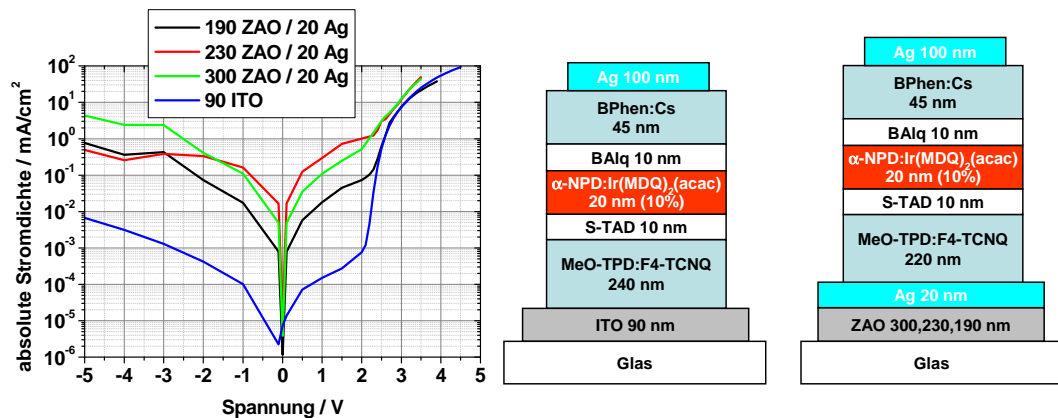


Abbildung 5.19: j - U -Kennlinien der gezeigten ZAO/Ag-OLEDs. Ein unregelmäßiges Schichtwachstum von Silber auf ZAO könnte die hohen Leckströme erklären.

Die Messungen der externen Quanteneffizienz in der Ulbrichtkugel zeigen niedrigere Effizienzen für ZAO/Ag-Dioden, wie aufgrund der hohen Leckströme

me zu erwarten war (Abbildung 5.20). Der erhöhte Streueffekt der ZAO/Ag-Grenzfläche in der OLED lässt sich dennoch durch die unterschiedliche Winkelabhängigkeit der Farbkoordinaten nachweisen. In Abbildung 5.20 ist eine sehr markante Reduktion der CIE-Verschiebung mit ϑ bei den Proben mit geätzten ZAO/Ag-Anoden im Vergleich zu glattem ZAO/Ag zu erkennen. Dies deutet auf eine ausgeprägte Farbmischung, d.h. Lichtstreuung hin.

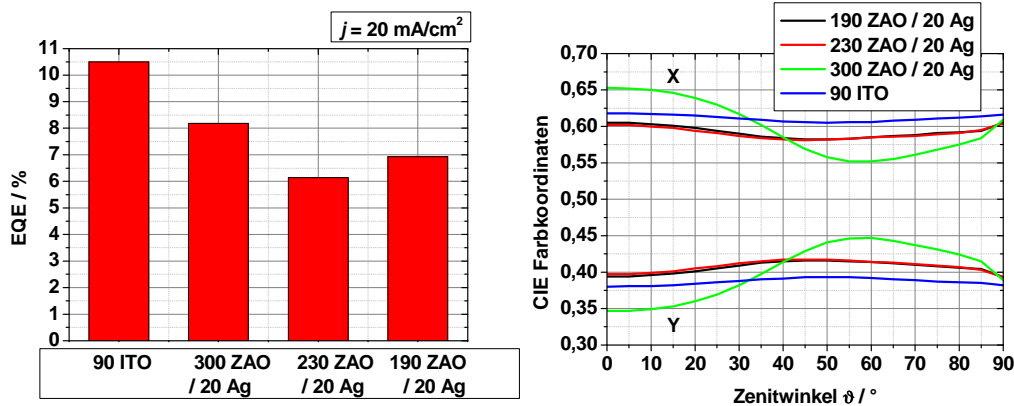


Abbildung 5.20: In der Ulbricht-Kugel gemessene externe Quanteneffizienzen und Winkelabhängigkeiten der Farbkoordinaten der ZAO/Ag-OLEDs. Hohe Leckströme der ZAO/Ag-OLEDs reduzieren die Effizienzen. Dennoch wird ein erhöhter Streueffekt an der ZAO/Ag-Grenzfläche durch die verschiedenen Winkelabhängigkeiten der Farbkoordinaten deutlich.

EXTRINSISCHES KRISTALLINES BPHEN

Um das Problem hoher Leckströme und Kurzschlusswahrscheinlichkeiten durch raue Streuschichten innerhalb der OLED zu umgehen, wurde an der Trennung des optischen und elektrischen Teils der OLED gearbeitet. Einen dieser Ansätze zeigt die Abbildung 5.21 b mit einer semitransparenten Silberkathode, einer Streuschicht und einem Ag-Reflektor. Der elektrische Teil der OLED besteht ausschließlich zwischen Anode und Kathode, wohingegen sich der optisch streuende Teil außerhalb der OLED befindet, welcher das durch die Kathode transmittierte Licht streut und wieder in die OLED einkoppelt. Die Dicke der Streuschicht wurde mit ETFOS hinsichtlich der Kavität optimiert (Abbildung 5.21 c).

Als Streuschicht wird kristallines BPhen verwendet. Dabei wird die instabile Morphologie und die daraus resultierende Neigung zur Auskristallisation dieser Molekülspezies ausgenutzt. Werden reine BPhen-Schichten nicht innerhalb von 2 h nach deren Verdampfung mit einer anderen Schicht bedeckt, bilden

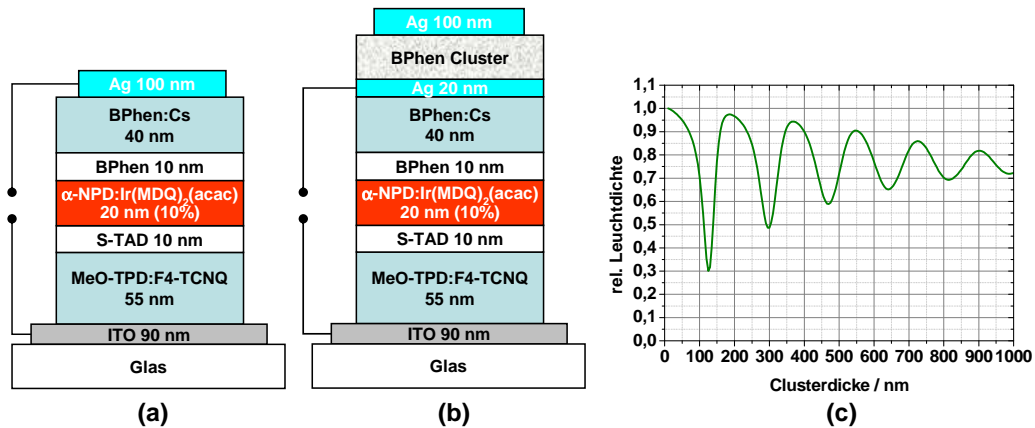


Abbildung 5.21: (a) Referenzstruktur. (b) Struktur des separierten Streuansatzes. (c) ET-FOS Simulation zur Dicke der Streuschicht.

sich auch im UHV Kristalle bzw. Cluster³ in der BPhen-Schicht. In einem ersten Experiment wurde der Einfluss der Kristallisationszeit im UHV auf die OLED-Effizienz untersucht. Die Streuschichtdicke wurde mit 550 nm durch ein Maximum in der Simulation und durch eine Dicke nahe der Emissionswellenlänge festgelegt.

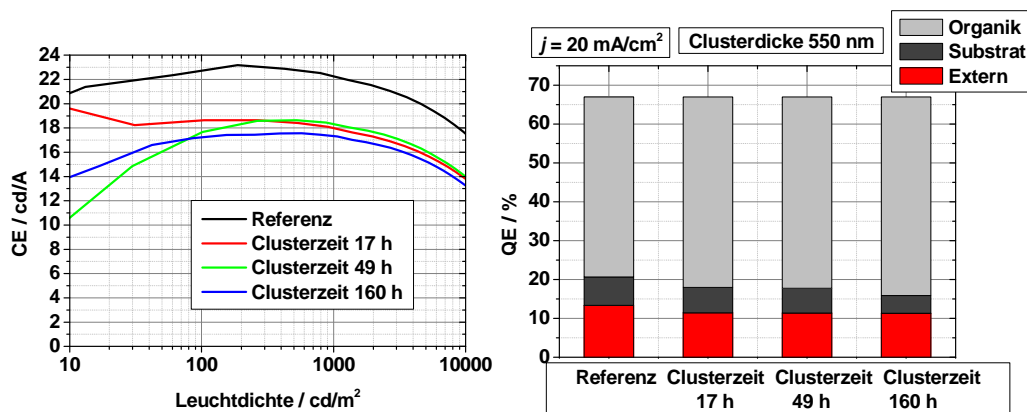


Abbildung 5.22: Stromeffizienzen und in der Ulbricht-Kugel gemessene Quanteneffizienzen orange-roter OLEDs mit BPhen-Streuschicht und Ag-Reflektor im Vergleich mit der Standardprobe. Nach 17 h sind die Cluster in der Streuschicht bereits vollständig ausgebildet, da die Effizienzen nach dieser Zeit konstant bleiben.

³engl.: Anhäufung

Die Stromeffizienz sowie die in der Ulbricht-Kugel gemessenen Quanteneffizienzen zeigen allerdings einen leichten Rückgang im Vergleich zur Referenzprobe, wie Abbildung 5.22 verdeutlicht. Weiterhin werden keine Effizienzunterschiede für Kristallisationszeiten größer als 17 h beobachtet, was zeigt, dass die Cluster auf Zeitskalen kürzer als 17 h vollständig ausgebildet werden.

Der Einfluss der Cluster-Schichtdicke wurde ebenfalls untersucht, wobei die Intensitätsmaxima aus der Simulation gewählt wurden (s. Abbildung 5.21). Auch bei dieser Variation konnte keine Effizienzsteigerung oder eine Umverteilung der Lichtmoden durch Streuung beobachtet werden, wie in Abbildung 5.23 zu erkennen ist. Dennoch zeigen die Proben eine offensichtliche Rauigkeit bei deckkontaktseitiger Betrachtung mit dem bloßen Auge (Abbildung 5.23).

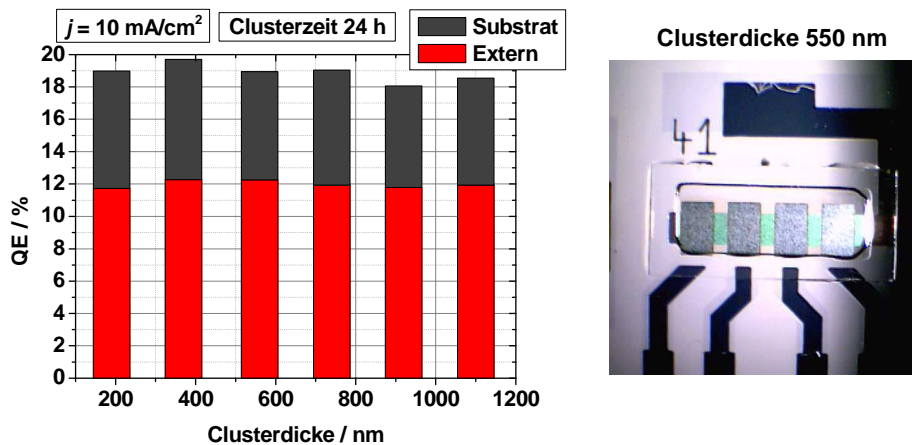


Abbildung 5.23: In der Ulbricht-Kugel gemessene externe und Substratmoden in Abhängigkeit der Dicke der BPhen-Streuschicht (li.). Deckkontaktseite einer OLED mit Streuschicht und Reflektor (re.). Trotz dickerer Streuschichten entsteht kein Effizienzzuwachs.

Die Ursache für das Ausbleiben einer Auskopplungserhöhung liegt demzufolge entweder im zu niedrigen Lichtanteil in der Streuschicht, oder in einer ausschließlich makroskopischen Rauigkeit, welche die emittierten Photonen zu wenig streut. Das letztere Argument wird durch Transmissions- und Reflexionsmessungen an reinen BPhen-Schichten unterstützt.

Abbildung 5.24 vergleicht das optische Verhalten einer BPhen-Schicht auf Glas direkt nach der Verdampfung und einer Probe, welche sich über 24 h im UHV zur Kristallisation befand. Es sind nur unwesentliche Änderungen im Transmissions- und Reflexionsverhalten der kristallinen Probe beobachtbar. Dies zeigt die ungenügende Streuung der 24 h-BPhen-Schicht, womit eine Auskopplungserhöhung bei dieser Struktur nicht möglich ist. Die Reduktion der Effizienz gegenüber der Standardprobe in Abbildung 5.22 kann durch die zusätzliche Absorption durch die 20 nm dünne Silberkathode erklärt werden.

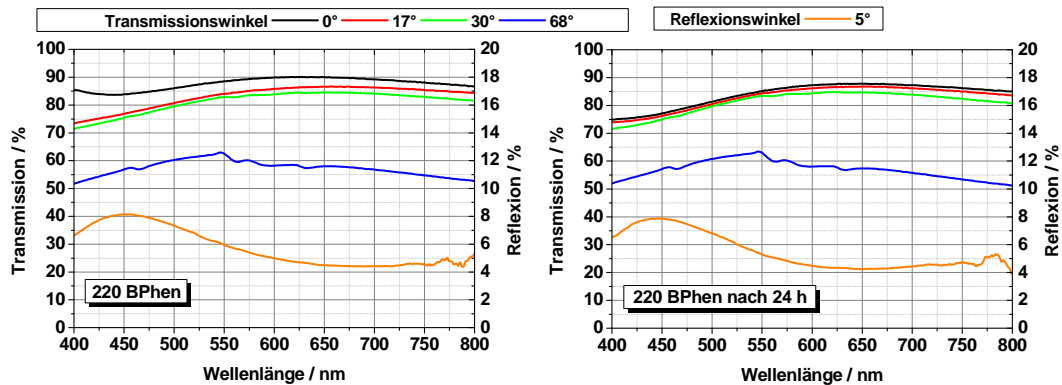


Abbildung 5.24: Vergleich der Transmission und Reflexion zwischen einer BPhen-Schicht direkt nach Herstellung und nach 24-stündiger Lagerung im UHV. Der sehr geringe Unterschied erklärt das ungenügende Streuverhalten in den OLEDs.

INTRINSISCHES KRISTALLINES BPHEN

Um das Argument des zu niedrigen Lichtanteils zwischen semitransparenter Kathode und Reflektor weiter auszuschließen, wurde der BPhen-Lochblocker mit verschiedenen Schichtdicken einer einfachen Alq₃-OLED durch 24-stündige Prozessunterbrechung im UHV nach Verdampfung des Blockers auskristallisiert (Abbildung 5.25). Die Gesamtschichtdicke von HBL/ETL wurde dabei konstant gehalten, um die gleiche Kavität zwischen beiden Kontakten zu erhalten.

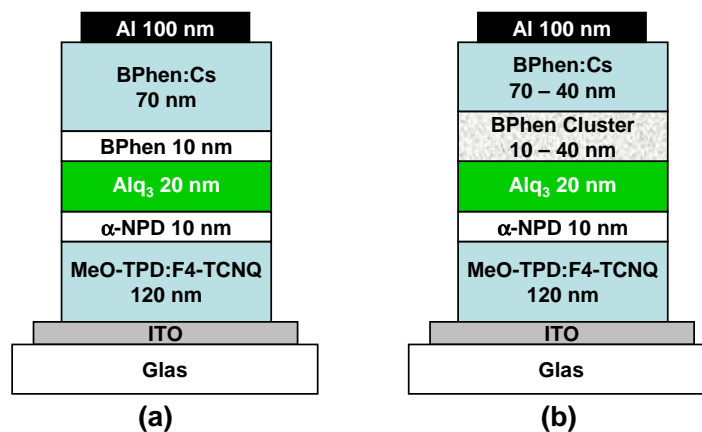


Abbildung 5.25: (a) Referenz-OLED (b) OLEDs mit kristallinem BPhen-HBL.

Die *j-U*-Kennlinien der Cluster-Proben zeigen dabei entgegen der Erwartung ein ähnlich niedriges Leckstromverhalten wie die Referenz-OLED (Abbildung

5.26). Erst ab 40 nm HBL-Schichtdicke entstehen höhere Rückwärtsströme. Ein Effizienzzuwachs aufgrund der Cluster-BPhen-Blocker konnte nicht beobachtet werden, was einerseits auf das zu geringe Streuverhalten der im UHV auskristallisierten BPhen-Schichten und andererseits auf die negative Beeinflussung des elektrischen Anteils der OLED zurückzuführen ist.

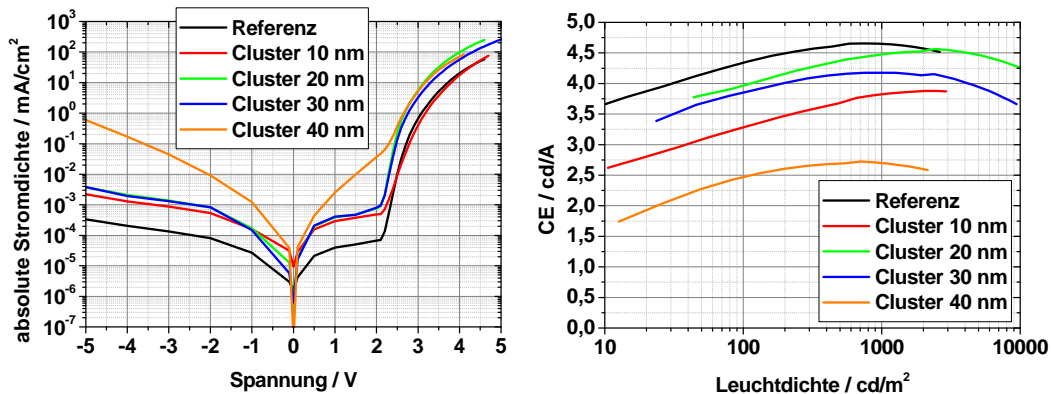


Abbildung 5.26: j - U -Kennlinien und Stromeffizienz von Alq_3 -OLEDs mit kristallinem BPhen-Blocker. Ein Effizienzzuwachs ist aufgrund zu geringer Streuwirkung der BPhen-Schicht nicht beobachtbar.

Der Kristallisationsprozess von BPhen und damit dessen Streuverhalten kann durch Wärmezufuhr mit Temperaturen größer als die Glasübergangstemperatur (BPhen = 62 °C) verstärkt werden. Chen *et al.* zeigten dies anhand geheizter BPhen-Proben [171]. Dieser Umstand kann allerdings für den Streurefektor-Ansatz aus dem vorigen Abschnitt nicht genutzt werden, da das Heizen der gesamten OLED außer dem Reflektor zur Zerstörung der dünnen, semitransparenten Kathode führen würde. Daher wurde untersucht, inwieweit sich die Herstellung eines Cluster-BPhen-HBL durch Erwärmung der Schichten von Anode bis zum HBL nach der Verdampfung des Lochblockers auf einer Heizplatte unter Stickstoff-Atmosphäre positiv auf die Auskopplung und die Charakteristika der gesamten OLED im Nachhinein auswirkt.

Zunächst wurde das verstärkte Streuverhalten von Glas/BPhen-Proben mit 110 nm BPhen-Schichtdicke, welche nach der Herstellung eine Stunde lang unter Stickstoff-Atmosphäre auf der Heizplatte erwärmt wurden, durch deren verändertes Transmissions- und Reflexionsverhalten nachgewiesen, wie in Abbildung 5.27 für verschiedene Temperaturen zu sehen ist. Mit höherer Temperatur tritt dabei eine größere Streuwirkung auf, wie auch durch die stärkere Kristallbildung in Abbildung 5.28 zu erkennen ist.

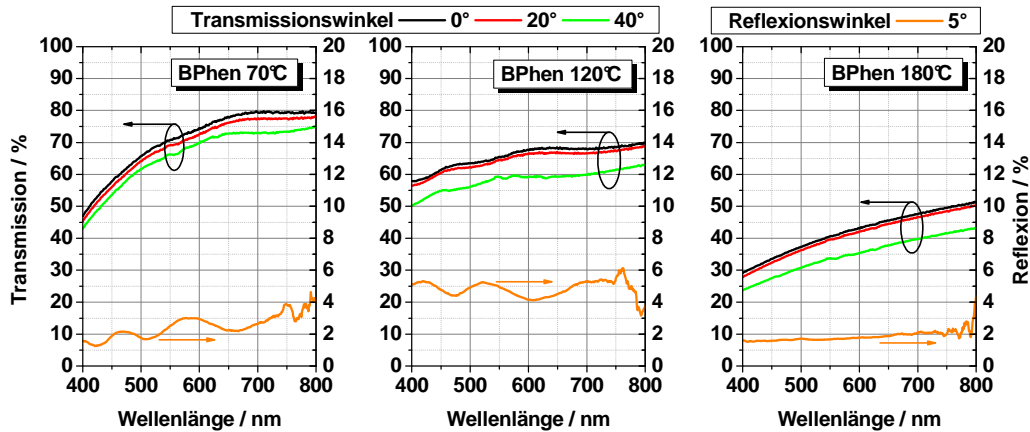


Abbildung 5.27: Transmission und Reflexion von Glas/BPhen-Proben mit 110 nm Schichtdicke, geheizt über eine Stunde unter Stickstoff-Atmosphäre bei verschiedenen Temperaturen. Die reduzierten Transmissionen und Reflexionen weisen auf starke eine Streuwirkung der erhitzten Proben hin.

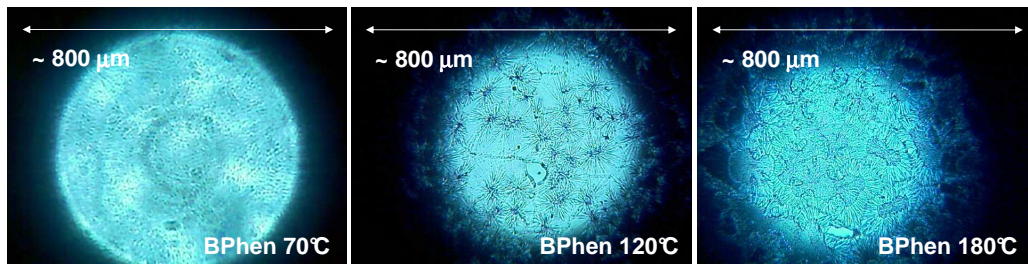


Abbildung 5.28: Lichtmikroskop-Aufnahmen geheizter Glas/BPhen-Proben. Dabei ist eine stärkere Kristallbildung bei Anstieg der Temperatur zu erkennen.

Als OLED-Modellsystem wurde ebenfalls eine einfache Alq₃-Struktur herangezogen (Abbildung 5.29). Dabei wurde die Heizdauer und die Temperatur selbst variiert.

Bei der Temperaturuntersuchung mit 30 min Heizdauer zeigen die OLEDs bis etwa 80°C keine veränderten Rückwärtsströme und einen leichten Anstieg in der Stromeffizienz um den Faktor $\varepsilon_c = 1,14$ bei 66°C (Abbildung 5.30). Ob dieser Effizienzzuwachs tatsächlich optischer Natur ist, kann derzeit noch nicht festgestellt werden. Die steileren j - U -Kennlinien können einen Hinweis auf einen besser ausbalancierten Ladungshaushalt in der OLED darstellen, der aus temperaturinduzierten erhöhten Leitfähigkeiten der organischen Materialien resultiert. Dies würde zur Erhöhung der internen Quanteneffizienz führen, während der Auskopplungsfaktor konstant bleibt.

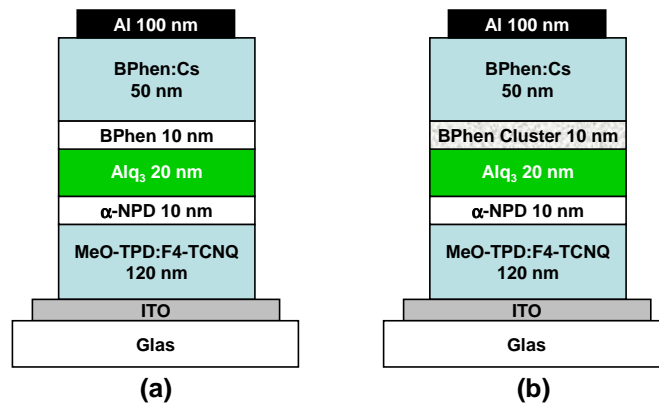


Abbildung 5.29: (a) Referenz-OLED (b) Struktur mit Cluster-HBL. Geheizt wurden alle Schichten mit Ausnahme des ETL und der Kathode.

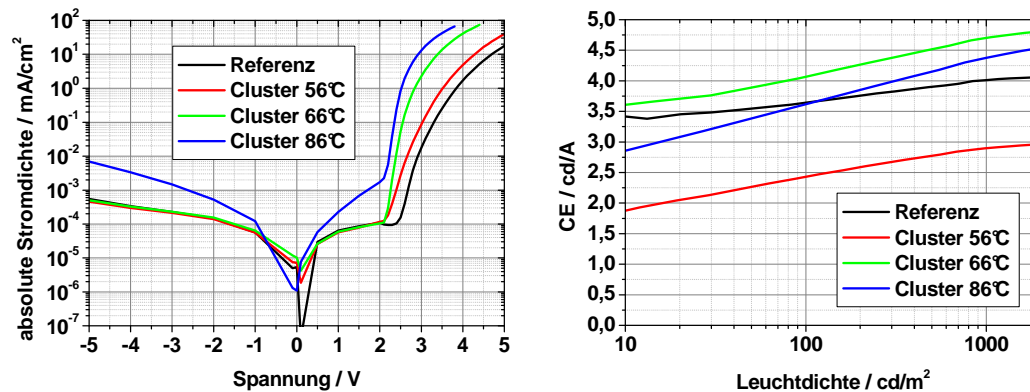


Abbildung 5.30: j - U -Kennlinien und Stromeffizienzen von OLEDs mit Cluster-HBL in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Heizdauer von 30 min. Aus der Stromeffizienz ist ein Optimum bei ca. 70 °C zu erkennen.

Aus der Variation der Heizdauer bei 70 °C folgt ein Optimum von 30 min (Abbildung 5.31). Hierbei ist zu bemerken, dass der Anstieg der j - U -Kennlinien der geheizten Proben geringer ausfällt als der der Referenz, was im Widerspruch zum vorhergehenden Experiment steht. Dennoch ist bei den geheizten Proben in der Stromeffizienz ein Zuwachs zu beobachten, der auf einen optischen Effekt hindeutet. Da hier ein leichter Effizienzgewinn vorliegt, befindet sich dieser Streuansatz gegenwärtig in weiterführenden Untersuchungen.

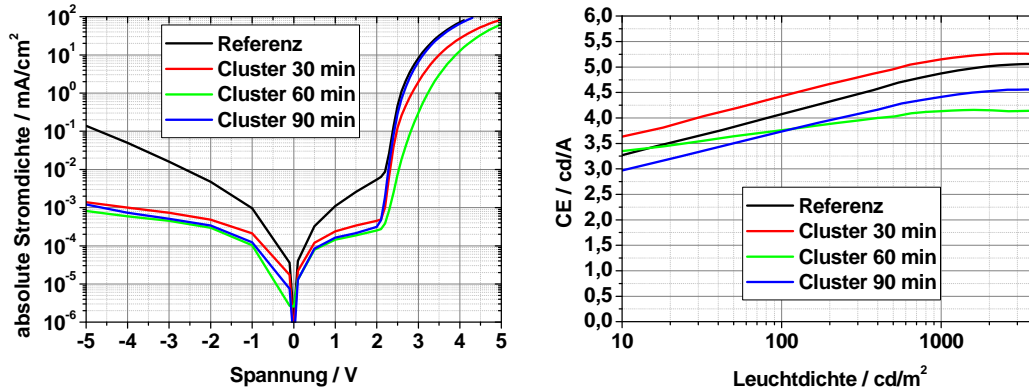


Abbildung 5.31: j - U -Kennlinien und Stromeffizienzen von OLEDs mit Cluster-HBL in Abhängigkeit der Heizdauer bei 70 °C. Aus der Stromeffizienz ist ein Optimum bei 30 min Heizdauer erkennbar.

INTRINSISCHE SILBERPARTIKEL

In einem anderen Experiment wurde versucht, das Inselwachstum von dünnen Silberschichten bei niedrigen Verdampfungsraten auszunutzen [172]. Die Silber-Cluster sollten sich dann wie Streuzentren verhalten. Dazu wurden 3 nm dünne Silberschichten mit einer Verdampfungsrate von 0,1 Å/s in die Transportschichten einer Ir(MDQ)₂(acac)-OLED eingebaut (Abbildung 5.32).

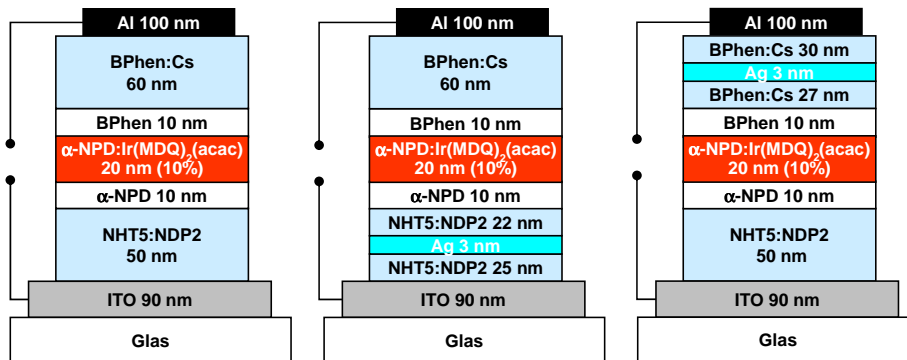


Abbildung 5.32: Schichtstruktur von Ir(MDQ)₂(acac)-OLEDs mit streuende Silber-Clustern innerhalb der Transportschichten.

In den j - U -Kennlinien der OLEDs ist kein großer Einfluss auf den Vorwärtsstrom zu erkennen, was Fallenzustände durch das Silber ausschließt (Abbildung 5.33). Allerdings sind höhere Leckströme zu beobachten, was auf eine Veränderung des elektrischen Feldes durch die Cluster hindeutet. Die wesentlich niedrigeren Stromeffizienzen im Vergleich zur Referenzprobe zeigen, dass

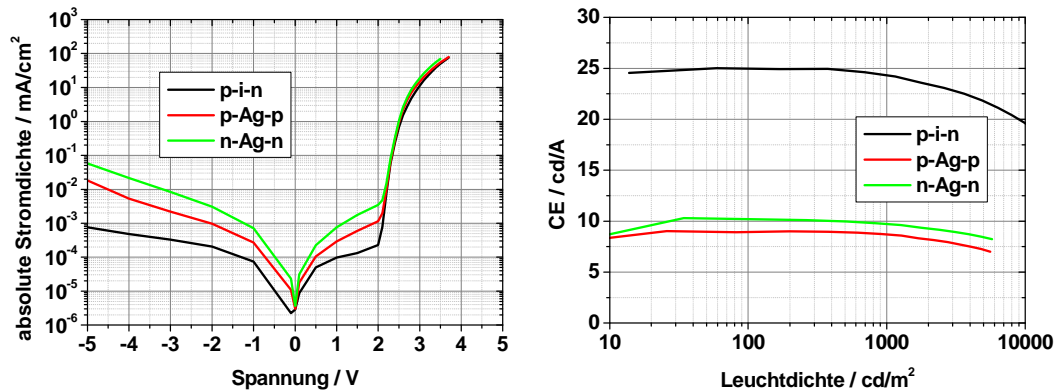


Abbildung 5.33: Veränderte OLED-Eigenschaften durch streuenden Silber-Cluster innerhalb der Transportschichten. Die Effizienz wird aufgrund von Absorption in den Silberschichten deutlich reduziert.

die Absorption der dünnen Silberschichten [167] hierbei eine viel größere Rolle als die Streuung an den Silber-Clustern spielt (Abbildung 5.33).

5.4 RESÜMEE

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es aufgrund der Korrelation zwischen dem optischen und elektrischen Verhalten der OLED experimentell sehr schwierig ist, die Organikmoden mit Hilfe von Streuungsmethoden besser auszukoppeln. Die Verbindung beider Aspekte der Dioden gelang zwar für raue ZAO-Anoden, jedoch werden dabei wesentlich größere Brechzahlunterschiede zwischen der Anode und der Organik benötigt, um eine ausreichende Streu- und Auskopplungswirkung zu erzielen.

Die Methode der Auslagerung der auf kristallinem BPhen basierenden Streuschicht besitzt große Vorteile bezüglich des elektrischen Teils der OLED. Allerdings wird auch hiermit keine Auskopplungssteigerung erzielt, da erstens das im UHV kristallisierte BPhen ein unzureichendes Streuverhalten zeigt und zweitens die semitransparente Silberkathode zu sehr absorbiert.

Durch Erhitzung kristallisierte BPhen-Schichten haben dagegen eine wesentlich größere Streuwirkung. Die Implementierung einer solchen Schicht als Lochblocker der OLED verändert zwangsläufig neben dem optischen auch das elektrische Verhalten der Diode. Demzufolge kann die Ursache der leichten Effizienzgewinne u.U. beiden Aspekten zugeschrieben werden. Für diesen Hintergrund bedarf es noch einer Klärung.

Sehr deutliche Auskopplungserhöhungen werden mit verstärkten Mikroka- vitäten basierend auf ITO/Ag-Anoden erreicht. Die kavitätsinduzierte ener-

getische und räumliche Umverteilung der generierten Photonen führt zu einer höheren Auskopplung des Lichts aus Organik- und Substratmoden in externe Moden mit Auskopplungsfaktoren bis zu $\xi = 0,3$. Jedoch stellt die spektrale Verschiebung unter größeren Betrachtungswinkeln einen Nachteil dieser Methode dar. Diese Winkelabhängigkeit der Farbkoordinaten kann allerdings mit Hilfe streuender Mikrolinsenfolien reduziert werden.

6 LEBENSDAUER

Neben der Effizienz der OLED, welche in den vorangegangenen Kapitel detailliert beschrieben wurde, zählt die Stabilität während des Betriebs als Schlüsselparameter für organische Displays und Beleuchtungsanwendungen. Nachdem die Degradation durch Dark Spots oder plötzliche Totalausfälle in dieser Arbeit ausgeschlossen wurde (s. Kapitel 2.6), widmet sich dieses Kapitel experimentell den Ursachen der intrinsischen Degradation von OLEDs. Insbesondere wird die Lebensdauer und deren Berechnung anhand der untersuchten roten $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ - und $\text{Ir}(\text{piq})_3$ -Strukturen diskutiert.

6.1 INTRINSISCHE DEGRADATION

Wie in Kapitel 2.6 beschrieben, sind Lebendauerverkürzungen durch Dark Spots und Totalausfall durch die OLED-Prozessierung unter Reinraumbedingungen und der Verkapselung der Proben nahezu ausgeschlossen. Die Degradation ist somit im Wesentlichen durch intrinsische Effekte bestimmt, welche durch eine stetige Helligkeitsabnahme bei gleicher Stromdichte während des Betriebs, d.h. durch allmähliche Reduktion der Stromeffizienz gekennzeichnet sind. Daher ist im Folgenden der Degradationsterminus immer als intrinsische Degradation zu verstehen. Die intrinsische Degradation hängt stark von der Stabilität der verwendeten Materialien sowie von deren Kombination und Sequenz in der OLED-Schichtstruktur ab. Es existieren mehrere Aspekte der intrinsischen Degradation mit unterschiedlicher Wirkung [56].

(i) *Morphologische Instabilitäten:* Früher wurden morphologische Materialveränderungen durch deren Kristallisation als hauptsächliche Ursache der intrinsischen Degradation angenommen [173, 174]. Daher wurden Materialien mit hohen Glasübergangstemperaturen entwickelt, wie sie auch in dieser Arbeit Verwendung finden [67]. Dabei zeigte sich jedoch eine Unabhängigkeit der Lebensdauer von T_G im Betrieb bei Raumtemperatur [65, 173], womit gegenwärtig dieser Degradationsaspekt als relativ wenig relevant erscheint [56].

(ii) *Indium-Diffusion:* Diffundierendes Indium aus der ITO-Anode in die Emissionsschicht wirkt als Auslöser der strahlenden Rekombination [175]. Durch den Anstieg der Diffusion mit der elektrischen Feldstärke entsteht eine

Stromabhängigkeit der intrinsischen Degradation. Blockierende Pufferschichten zwischen der ITO-Anode und dem HTL können allerdings die Lebensdauer verlängern [176, 177]. Auch spezielle Oberflächenbehandlungen des ITO, wie am IAPP beispielsweise durch Sauerstoffplasma, verringern stark die Indium-Diffusion durch die erhöhte ITO-Stabilität [175, 178, 179], so dass dieser Degradationsaspekt in vorliegender Arbeit ebenfalls keine Rolle spielt.

(iii) *Bewegliche ionische Verunreinigungen:* Des Weiteren können sich atomare Dotanden wie Jod als p-Dotand und Lithium oder Cäsium als n-Dotand negativ auf die Lebensdauer auswirken. Aufgrund deren geringen Größe unterliegen sie einer hohen Diffusion in den dotierten Transportschichten, und können daher unter Umständen bis in die Emissionszone vordringen und nicht-strahlende ionische Rekombinationszentren bilden. Bewegliche Ionen in der OLED, die beispielsweise durch die Abwanderung der Dotanden aus HTL und ETL entstehen, verursachen außerdem auch Raumladungseffekte in der Organik, welche zu einem Anstieg der Betriebsspannung führen [180, 181]. Da sich die Langzeitdegradation zwischen Gleich- und Wechselstrombetrieb kaum unterscheidet [182], ist dieser ionische Degradationsaspekt nur auf kleineren Zeitskalen bis etwa 100 h aktiv und somit für den initialen Helligkeitsabfall verantwortlich. Andernfalls müssten OLEDs im Wechselstrombetrieb deutlich höhere Lebensdauern erreichen, weil sich dann die Ionen im Mittel nicht bewegen. Da die ionische Diffusion thermisch aktiviert ist, besitzen OLEDs mit atomaren Dotanden eine höhere Temperaturanfälligkeit. Bezüglich der Stabilität sind daher molekulare Dotanden wegen geringerem Diffusionsverhaltens von großem Vorteil [17, 183, 184]. Bei Raumtemperatur spielen diese Effekte allerdings weniger eine Rolle, so dass auch mit atomaren Dotanden extrem langlebige OLEDs möglich sind [185]. Die Ursache liegt dabei in der Diffusionsrichtung. Bei einem Cs-dotierten ETL beispielsweise diffundieren die Cäsium-Atome, welche aufgrund der Elektronenabgabe positiv geladen sind, im Gleichstrombetrieb in Richtung Kathode [37]. Da Anwendungen jedoch auch einen gewissen Temperaturbereich abdecken sollten, und beispielsweise Cäsium Schwierigkeiten bei der OLED-Prozessierung durch die hohe Sauerstoffsensitivität bereitet, ist die Suche nach molekularen Dotanden nahezu zwingend [186].

(iv) *Akkumulation unbeweglicher Ladungsträger:* Im Falle eines niedrigen Ladungsbalancefaktors γ einer bestimmten OLED-Struktur bilden sich Akkumulationen der injizierten Ladungsträger an den Grenzflächen der Emissionsschicht. Die akkumulierten Ladungsträger agieren dabei als nicht-strahlende Rekombinationszentren, was eine Degradation zur Folge hat. Eine direkte Korrelation zwischen der Akkumulationsdichte und der Helligkeitsabnahme wurde experimentell für beide Ladungsspezies gefunden [187, 188]. Der Zusammenhang ist dabei unabhängig von den Betriebsbedingungen und vom Emitterfarbstoff. Es ist also auch hinsichtlich der Lebensdauer ein möglichst hoher Wert für γ anzustreben.

(v) *Chemische Reaktionen*: Fremdmoleküle in der Emitterschicht senken die Lebensdauer, da sie als nichtstrahlende Rekombinationszentren wirken und weiterhin mit den Emittiermolekülen chemisch reagieren können, so dass diese dann nicht mehr für die Lichterzeugung zur Verfügung stehen. Dieses Problem wird jedoch mit einer Sublimationsreinigung der Materialien umgangen [14,68]. Die Akkumulation injizierter Ladungsträger führt nicht nur wie beschrieben zu nichtstrahlenden Rekombinationszentren, sondern auch zu chemischen Reaktionen der organischen Materialien. So wurde beispielsweise eine Reaktion von Alq₃-Kationen aufgrund einer Ansammlung von Löchern in der Alq₃-Emissionsschicht von Aziz *et al.* gezeigt [56]. Die Zerfallsprodukte der Kationen fungieren dann wiederum als Fluoreszenzauslöcher, was die Lebensdauer der OLED verkürzt. Deren Stabilität konnte durch löcherinjektionslimitierende Pufferschichten an der Anode erhöht werden, weil dadurch die Akkumulation von Löchern im EML, und die daraus folgenden chemischen Reaktionen des Alq₃ unterdrückt werden [189,190]. Auch die Ansammlung von Elektronen im EML einer Alq₃-OLED, welche durch Variation der Blockerschichten herbeigeführt wurde, führt zu einer ähnlichen Wirkung auf die Degradation, wie Luo *et al.* zeigten [191]. Die chemischen Prozesse, welche zu neuen Reaktionsprodukten führen, die dann als Fallenzustände oder nichtstrahlende Rekombinationszentren fungieren, sind dabei allerdings individuell von der jeweiligen Materialkombinationen abhängig. Scholz *et al.* zeigten mit Hilfe der LDI-TOF-Methode (s. Kapitel 3.3) photoinduzierte Dissoziationsreaktionen der Moleküle aus den Transport- und Blockerschichten wie beispielsweise BPhen [15]. In der OLED kann bei diesem Blocker die gleiche Reaktion durch eine Penetration von Löchern in das Material hervorgerufen werden, was dann zu Fallenzuständen und einer beschleunigten OLED-Degradation führt. Bei entsprechend niedriger Wahl der Laserenergie zum Ausschluss photoinduzierter Reaktionen ermöglicht die LDI-TOF-Methode weiterhin die Materialuntersuchung einer bereits degradierten OLED. Dazu ist lediglich eine Lösung der Organik in Lösungsmitteln oder das Entfernen des Deckkontaktes notwendig. So wurde die Dimerisierung des BPhen-HBL in einer degradierten Ir(ppy)₃-OLED bestätigt und eine Fragmentierung des Spiro-TAD-EBL nachgewiesen [192]. Ebenfalls wurde eine Dimerisierung der TCTA-Emittermatrix dieser OLED beobachtet. Dabei wird ein ähnlicher Reaktionsweg wie für CBP¹ vermutet [193]. Generell gilt demnach: Wenn alle Materialien chemisch inert sind, schließt dies Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülen aus, was zu einer höheren Lebensdauer der OLED führt [100,193].

¹4,4'-bis(N-carbazolyl)biphenyl

6.2 LEBENSDAUERBESTIMMUNG

Die Lebensdauer einer OLED ist als Halbwertszeit der initialen Helligkeit definiert, d.h. als Zeit bei der Hälfte der anfänglichen Leuchtdichte. Es gilt:

$$t_{0,5} : \quad L(t_{0,5}) = \frac{1}{2}L(t_0) . \quad (6.1)$$

Die Lebensdauer ist sehr stark von der Materialkombination der OLED-Schichten und der Stromdichte bzw. der initialen Leuchtdichte abhängig. Speziell die Stabilität der Emittermaterialien bezüglich der Anzahl der Photozyklen und chemischen Reaktionen variiert deutlich. So liegen die Lebensdauern grüner und insbesondere blauer OLEDs mit kommerziell erhältlichen Emittern oft weit unter denen roter OLEDs. Der derzeitige Stand sind dabei über 100.000 h für rot und grün bei einer Anfangshelligkeit von 500 cd/m², und 10.000 h für blaue Dioden bei 200 cd/m² [194]. Für OLEDs mit kommerziell erhältlichen, blauen fluoreszenten Emittern wurden Lebensdauern von bis zu 10.000 h bei 100 cd/m² gezeigt [195, 196]. Da diese monochromen Emitter die Basis für weiße OLEDs bilden, ist deren Stabilität durch die Degradation der grünen und blauen Emitter ebenfalls limitiert. Eine weiße pin-OLED, basierend auf einem Stapelaufbau aus blau-fluoreszenten sowie rot- und grün-phosphoreszenten Emittern (Hybrid-Ansatz), mit 35 lm/W bei 1000 cd/m² und einer Lebensdauer von 100.000 h, wurde von Novaled realisiert [197].

Für Displayanwendungen wird eine Lebensdauer von über 20.000 h bei 500 cd/m² von der Industrie gefordert [198, 199]. Allerdings wird in dieser Branche die Lebensdauer bei 0,8 oder gar 0,95L(t₀) definiert, da bei der Alterung der Bildschirme ein Pixel mit 95 % Helligkeit bereits wahrnehmbar ist [198]. Die Halbwertszeit muss folglich wesentlich mehr als 20.000 h betragen.

Diese Zeitskalen verdeutlichen allerdings auch, dass es unmöglich ist, die OLED-Degradation über Jahre hinweg zu messen. Häufig wird daher zum einen die Degradation nicht bis 0,5L(t₀) gemessen, sondern die Lebensdauer mit Hilfe von Extrapolationsmethoden bestimmt. Zum anderen erfolgt meistens noch eine beschleunigte Degradation unter erhöhten Temperaturen, oder insbesondere unter erhöhten Stromdichten mit folgender Extrapolation auf relevante Helligkeiten im Bereich von 100-1000 cd/m² [200]. Beide Extrapolationsmethoden basieren dabei auf einer computergestützten χ^2 -Anpassung mittels bestimmter Anpassungsfunktionen mit mehreren Parametern.

EXTRAPOLATION DER DEGRADATION

Das intrinsische Degradationsverhalten der zeitabhängigen Leuchtdichte $L(t)$ von OLEDs im Betrieb kann als eine exponentielle Reduktion der emittierenden Rekombinationszentren über die Zeit betrachtet werden, welche auf

die in Abschnitt 6.1 diskutierten Ursachen zurückzuführen ist. Das intrinsische Degradationsverhalten ist dabei von zwei exponentiellen Prozessen überlagert. Wie bereits erwähnt, verursachen bewegliche ionische Verunreinigungen auf kurzen Zeitskalen einen mehr oder weniger stark ausgeprägten, schnellen initialen und exponentiellen Helligkeitsabfall. Die Langzeitdegradation wird durch Akkumulation unbeweglicher Ladungsträger und chemische Reaktionen bestimmt und verhält sich ebenfalls exponentiell. Diese beiden unterschiedlich schnellen Zerfallsprozesse lassen sich am besten durch eine gestreckt exponentielle Funktion (*SED*²)

$$L_r(t) = \frac{L(t)}{L_0} = e^{-(t/\tau)^\beta} \quad (6.2)$$

beschreiben [185, 200–202]. $L_r(t)$ bezeichnet dabei die relative Leuchtdichte, L_0 die absolute Anfangshelligkeit, $L(t)$ die absolute Lumineszenz zum Zeitpunkt t und τ, β die Zerfallskonstanten. Neben der SED-Methode existieren noch andere Extrapolationsmethoden, welche sich allerdings eher schlecht auf die experimentellen Daten anpassen lassen und demzufolge zu falschen Lebensdauern führen. Dazu sei an dieser Stelle auf Anhang A.2 verwiesen.

Die mathematische Beschreibung der Degradation durch die SED lässt sich durch einen erweiterten Zerfallsprozess der Emissionszentren physikalisch begründen. Aus einer konstanten Zerfallswahrscheinlichkeit A folgt für die Anzahl der emittierenden Zentren N

$$dN(t) = -AN(t)dt \quad (6.3)$$

die bekannte Lösung eines monoexponentiellen Abfalls (*MED*³)

$$N(t) = e^{-At} . \quad (6.4)$$

Da die intrinsische Degradation allerdings als ausschließlich strominduziert zu betrachten ist und dadurch die Zerfallswahrscheinlichkeit über die Zeit nicht konstant bleibt ($A = A(t)$), kann das MED-Modell die Realität nicht exakt beschreiben. Die Zeitabhängigkeit der Zerfallswahrscheinlichkeit begründet sich damit, dass der konstante Strom stets über alle Emissionszentren fließt, jedoch deren Quotient aus der Anzahl aktiver zu inaktiver zerstörter Zentren mit der Zeit sinkt. Dadurch reduziert sich auch die Wahrscheinlichkeit zur Zerstörung der Emissionszentren über die Zeit. Die differentielle exakte Beschreibung lautet damit

$$dN(t) = -A(t)N(t)dt , \quad (6.5)$$

²engl.: stretched exponential decay

³engl.: mono exponential decay

dessen Lösung mit der SED approximiert werden kann. Der Parameter β dieser Funktion (Glg. 6.2) beschreibt dabei unter physikalischen Aspekten die Zeitabhängigkeit der Zerfallswahrscheinlichkeit. Mathematisch gesehen streckt bzw. staucht er die Funktion. Bei der Anpassung an die experimentellen Daten stellt er sich als annähernd konstant gegenüber der Stromdichte für den jeweiligen Schichtaufbau heraus, und kann dadurch als eine Art „Strukturkonstante“ angesehen werden. Abbildung 6.1 verdeutlicht das konstante Verhalten von β einer roten Diode, sowie eine sehr gute Übereinstimmung der SED-Anpassungsfunktion mit den experimentellen Daten der Degradation.

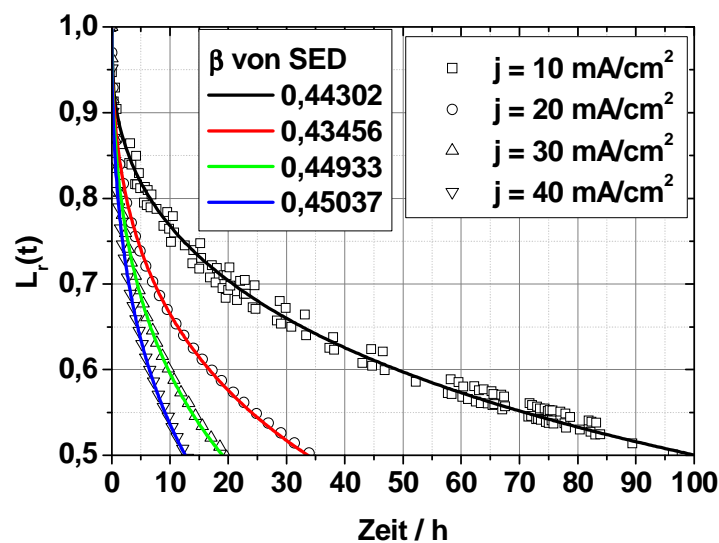


Abbildung 6.1: Abnahme der Helligkeit einer $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ -basierenden *pin*-OLED im Betrieb (Schichtstruktur s. Abbildung 4.4 mit BPhen als HBL). Es zeigt sich eine hervorragende Übereinstimmung zwischen der SED-Anpassungsfunktion und dem Degradationsverhalten mit annähernder Konstanz des Anpassungsparameters β bezüglich der Stromdichte.

Dadurch ist es möglich, mit Hilfe einer SED-Anpassung der bereits gewonnenen Daten das Degradationsverhalten von stabilen Proben, deren Messung bis $0,5L_0$ (finale Messung) aus experimentellen Kapazitätsgründen ausgeschlossen ist, mit hoher Verlässlichkeit auf die halbe Helligkeit zu extrapolieren.

Da es sich bei ultrastabilen Strukturen zeitlich gesehen um viele Größenordnungen handeln kann, existiert natürlich auch bei der SED-Methode eine gewisse Unsicherheit der Extrapolation, weshalb eine genaue Fehleranalyse der gewonnenen extrapolierten Lebensdauern unverzichtbar ist. Trivialerweise ist dabei die Unsicherheit umso höher, je geringer der Helligkeitsabfall ist. Daher wurde eine systematische Untersuchung der Abweichungen der SED-Extrapolationen anhand vieler, final gemessener (roter) OLEDs verschiedener

Struktur in Abhängigkeit des Helligkeitsabfalls durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, dass zufällige Über- sowie Unterschätzungen der tatsächlichen Lebensdauern gleichermaßen existieren. Um dieses Verhalten der SED-Extrapolation zu quantifizieren, wird an dieser Stelle ein Abweichungsfaktor δ^\pm eingeführt, definiert als Quotient der extrapolierten und der wahren Lebensdauer [185]:

$$\delta^\pm = \frac{t_{0,5}^{SED}}{t_{0,5}} \quad 0 < \delta^\pm < \infty . \quad (6.6)$$

Der positive Index steht dabei für eine Überschätzung, der negative für eine Unterschätzung der Lebensdauer, wie Abbildung 6.2 am Beispiel einer roten Diode verdeutlicht.

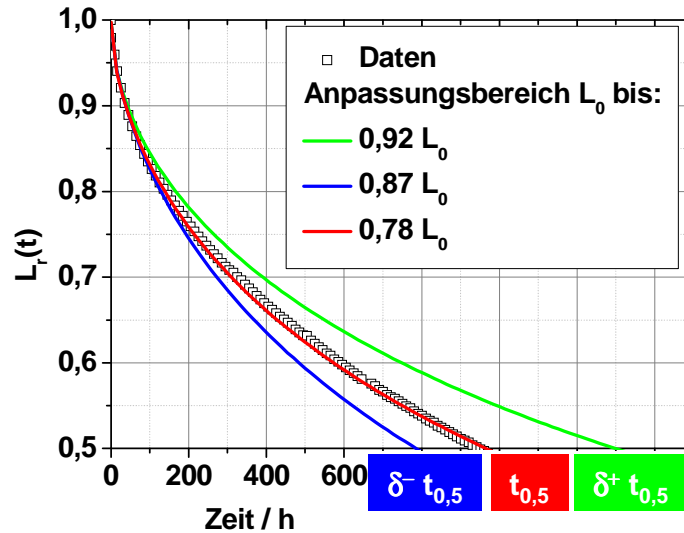


Abbildung 6.2: Quantifizierung der SED-Abweichungen durch Definition eines Streuungsfaktors δ^\pm , welcher vom Anpassungsbereich der Funktion abhängt [185].

Dabei konvergiert δ^\pm laut Definition natürlich gegen 1, je höher der Abfall der Leuchtdichte ist. Dieses Konvergenzverhalten wurde anhand mehrerer OLEDs verschiedener Schichtstruktur untersucht, um eine statistisch sichere Aussage über die Abhängigkeit von δ^\pm vom Helligkeitsabfall $L_r(t)$ treffen zu können. Abbildung 6.3 a zeigt dazu für mehrere final gemessene Proben die statistische Streuung des Abweichungsfaktors δ^\pm in Abhängigkeit vom gewählten SED-Anpassungsbereich. Durch die gegebenen Randbedingungen der Definition von δ^\pm

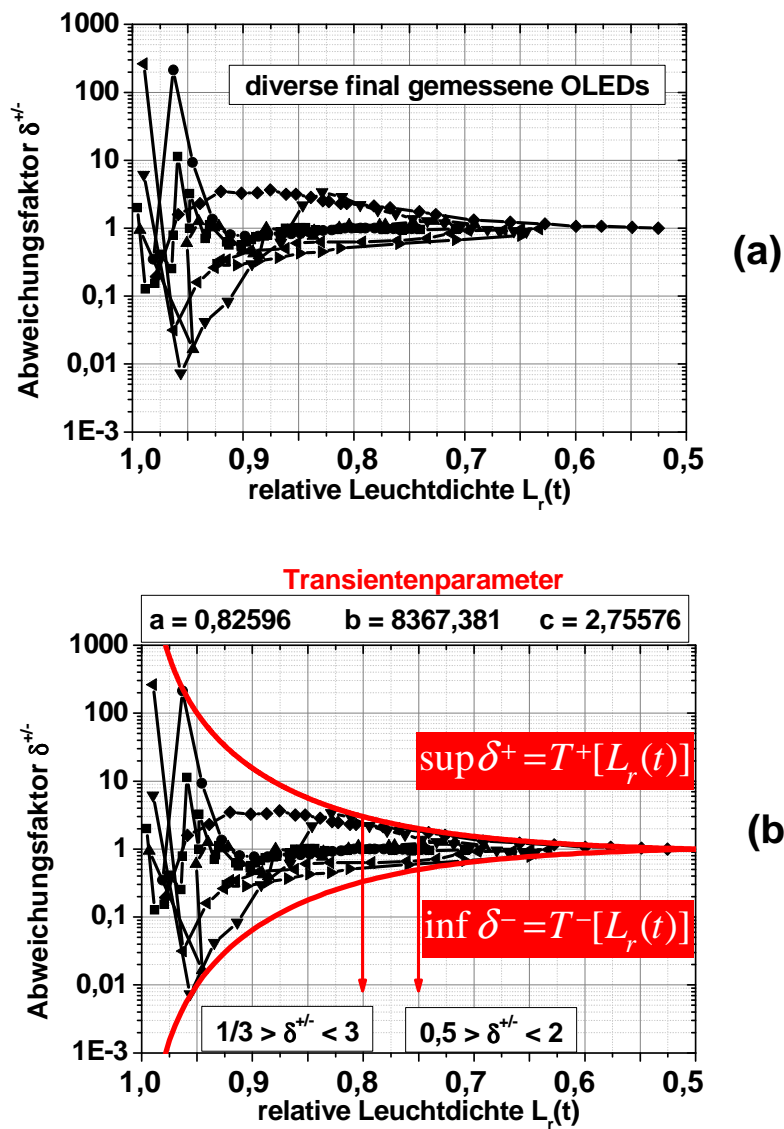


Abbildung 6.3: Experimentell bestätigte Konvergenz des Abweichungsfaktors δ^{\pm} (a) sowie dessen Suprema und Infima, dargestellt durch Transientenfunktionen T^{\pm} (b) [185].

$$\delta^{\pm} = 1 \quad \text{für} \quad L_r(t) = 0,5 \quad (6.7)$$

$$\delta^+ \rightarrow \infty \quad \text{für} \quad L_r(t) \rightarrow 1 \quad (6.8)$$

$$\delta^- \rightarrow 0 \quad \text{für} \quad L_r(t) \rightarrow 1 \quad (6.9)$$

ist es möglich, für den Streuungsfaktor Suprema und Infima in Abhängigkeit vom Helligkeitsabfall zu bestimmen. Diese lassen sich durch Transientenfunktionen T^\pm für $\sup \delta^+$ und $\inf \delta^-$ wie folgt darstellen:

$$\sup \delta^+ = T^+[L_r(t)] = \left\{ a + \frac{b}{[1 - L_r(t)]^c} \right\}^{+1} \quad (6.10)$$

$$\inf \delta^- = T^-[L_r(t)] = \left\{ a + \frac{b}{[1 - L_r(t)]^c} \right\}^{-1} . \quad (6.11)$$

Die Transientenfunktionen, gezeigt in Abbildung 6.3 b, definieren somit die maximal mögliche Abweichung der mit der SED-extrapolierten Lebensdauern. Extrem langlebige Proben müssen damit nicht zwingend final gemessen werden, da das Lebensdauer-Infimum eine sehr verlässliche Angabe der Mindestlebensdauer ist.

BESCHLEUNIGTE LEBENSDAUERMESSUNG

Wie in Abbildung 6.1 zu erkennen, ist die intrinsische Degradation einer bestimmten Schichtstruktur bei konstanter Temperatur im Wesentlichen nur noch von der Stromdichte, bzw. initialen Leuchtdichte abhängig. Da OLEDs eine konstante Proportionalität über große Bereiche zwischen der Leuchtdichte und der Stromdichte aufweisen, und die Degradation direkt mit dem Strom korreliert ist, wird beim Vergleich von Lebensdauern immer die Stromdichte herangezogen. Bei sehr stabilen Proben ist es sinnvoll, diese bei erhöhten Stromdichten zu messen, um die Messung auf akzeptable Messzeiten zu beschleunigen. Bei Variation der erhöhten Stromdichte lässt sich eine Abhängigkeit der Lebensdauer von der initialen Leuchtdichte bzw. der Stromdichte bestimmen. Aus der Grenzwertbetrachtung einer ausschließlich stromgetriebenen intrinsischen Degradation ergeben sich folgende asymptotische Randbedingungen für diese Abhängigkeit [185]:

$$t_{0,5} \rightarrow \infty \quad \text{für} \quad L_0 \rightarrow 0 \quad (6.12)$$

$$t_{0,5} \rightarrow 0 \quad \text{für} \quad L_0 \rightarrow \infty . \quad (6.13)$$

Demnach ist die Lebensdauer durch bloße Lagerung der OLED unendlich groß. Bei extrem hohen Stromdichten brennt die OLED quasi sofort durch, womit die Lebensdauer auf null abfällt. Die einfachste Funktion, die diese Randbedingungen erfüllt und mit der die experimentellen Daten sehr gut angepasst werden können (Abbildung 6.4 a), hat die Form

$$t_{0,5} = \frac{C}{L_0^n} \quad (6.14)$$

mit C, n als freie Parameter [185]. Der Kompressionsparameter n , welcher die Funktion streckt bzw. staucht, kann als eine Art strukturspezifischer Parameter verstanden werden. Er repräsentiert die ungleich starke Lebensdauerreduktion mit zunehmenden Leuchtdichten bei unterschiedlichem Schichtaufbau der OLED. Besonders anschaulich wird die Lebensdauer-Leuchtdichte-Abhängigkeit in der doppelt-logarithmischen Darstellung

$$\log(t_{0,5}) = \log(C) - n \log(L_0) , \quad (6.15)$$

da sich dann die Funktion als Gerade darstellt (Abbildung 6.4 b).

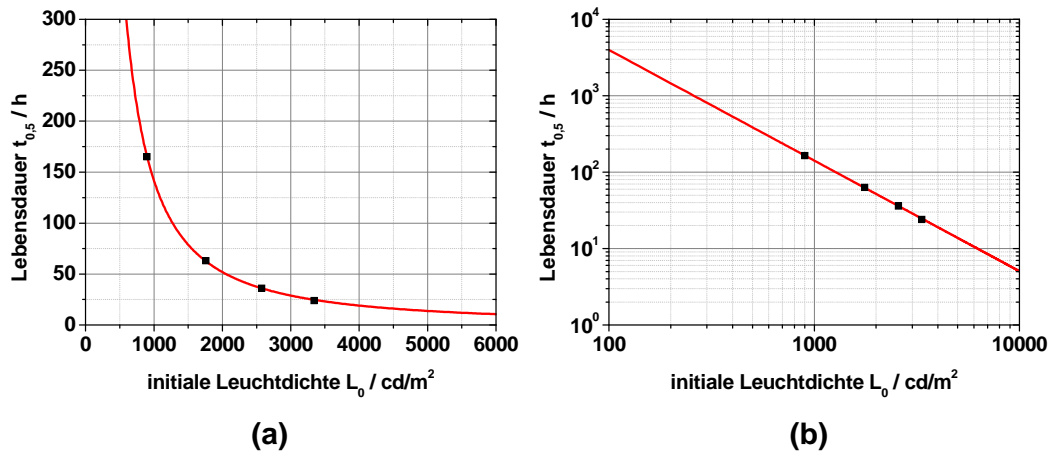


Abbildung 6.4: Linear (a) und doppelt-logarithmisch (b) dargestellte asymptotische Abhängigkeit der Lebensdauer von der Anfangshelligkeit bzw. der Stromdichte nach Gleichung 6.14 am Beispiel einer $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acc})$ -basierenden pin-OLED (Schichtstruktur s. Abbildung 4.4 mit TPBI als HBL).

Für diese Methode der beschleunigten Lebensdauerermessung wurden stets nur die vier Dioden einer Probe herangezogen und mit den Proben anderer Struktur verglichen. Dadurch werden experimentelle labortechnische Schwankungen ausgeschlossen, welche die Degradation des gleichen Schichtaufbaus beeinflussen könnten. Die Anpassung der Funktion an die vier Datenpunkte gilt dennoch als statistisch verlässlich. Deren Extrapolation erlaubt somit eine Aussage über die Lebensdauer bei jeder gewünschten initialen Helligkeit.

Bei final gemessenen Proben ergibt sich der Fehler auf die extrapolierte Lebensdauer zu bestimmter Leuchtdichte allein durch die statistische Unsicherheit der Anpassungsparameter C, n . Werden dagegen die vier Degradationsmessreihen einer sehr stabilen OLED mit der SED extrapoliert, so besitzen

die vier ermittelten Lebensdauern einen durch T^\pm gegebenen Fehler, wie im letzten Abschnitt hergeleitet. Dies erzwingt eine Wichtung der Anpassungsfunktion $t_{0,5} = f(L_0)$ der beschleunigten Lebensdauerermessung mit den SED-Fehlern, wie in Abbildung 6.5 a dargestellt. Es existieren allerdings derart stabile OLEDs, dass selbst bei sehr hohen Stromdichten und langen Messzeiten eine schwache Degradation beobachtet wird, und demzufolge die SED-Extrapolationen mit einem relativ großen Fehler behaftet sind [185]. Daher ist es in solchen Fällen ratsam, die SED-Fehler beim Auftragen der extrapolierten Lebensdauern in den $t_{0,5} = f(L_0)$ Graphen durch Hüllkurven darzustellen (Abbildung 6.5 b) [185]. Deren Öffnung vergrößert sich allerdings sehr stark zu niedrigen Leuchtdichten hin, womit die Lebensdauerabweichung bei gewöhnlichen Helligkeiten mehrere Größenordnungen betragen kann. Dadurch empfehlen sich die Lebensdauer-Infima für eine realistische Angabe der Lebensdauer bei kleinen Helligkeiten.

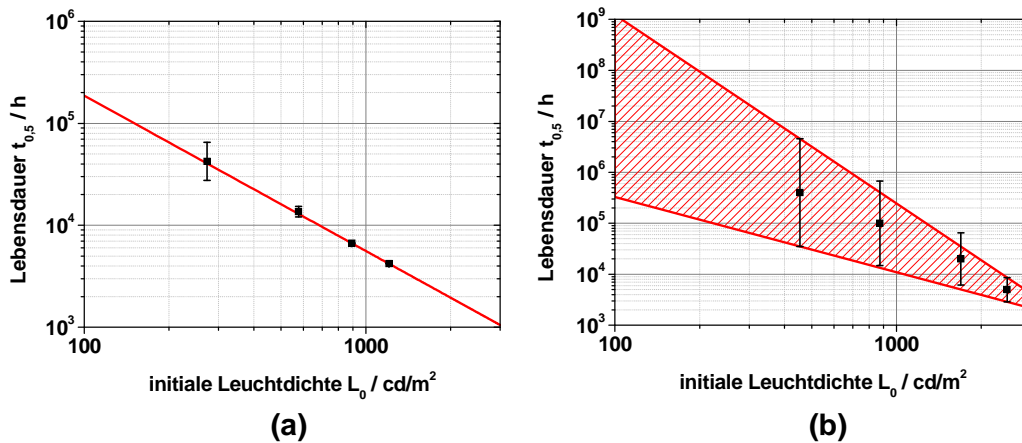


Abbildung 6.5: (a) Implementierung der SED-Abweichungen in die $t_{0,5} = f(L_0)$ -Abhängigkeit durch eine Wichtungsanpassung mit der Funktion 6.14 (Daten von einer $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ -basierenden OLED der Schichtstruktur aus Abbildung 4.4 mit Alq_3 als HBL). (b) Einbettung sehr großer SED-Abweichung in eine Hüllkurve zur Fehlerbeschreibung (Daten von einer $\text{Ir}(\text{piq})_3$ -basierenden OLED der Schichtstruktur aus Abbildung 4.3 a).

6.3 DEGRADATION ORANGE-ROTER Ir(MDQ)₂(acac)-OLEDs

LEBENSDAUERDATEN

Im Folgenden wird das Degradationsverhalten orange-roter Ir(MDQ)₂(acac)-OLEDs untersucht, deren Struktur in Kapitel 4.4 in Abbildung 4.4 bereits vorgestellt wurde. Da sich aufgrund des speziellen Ladungstransportverhaltens die Rekombinationszone, wie erwähnt, nahe am Lochblocker befindet, zeigt die Variation des HBL-Materials (TPBI, Alq₃, BAlq₂, BPhen) auch deutliche Unterschiede in der OLED-Lebensdauer.

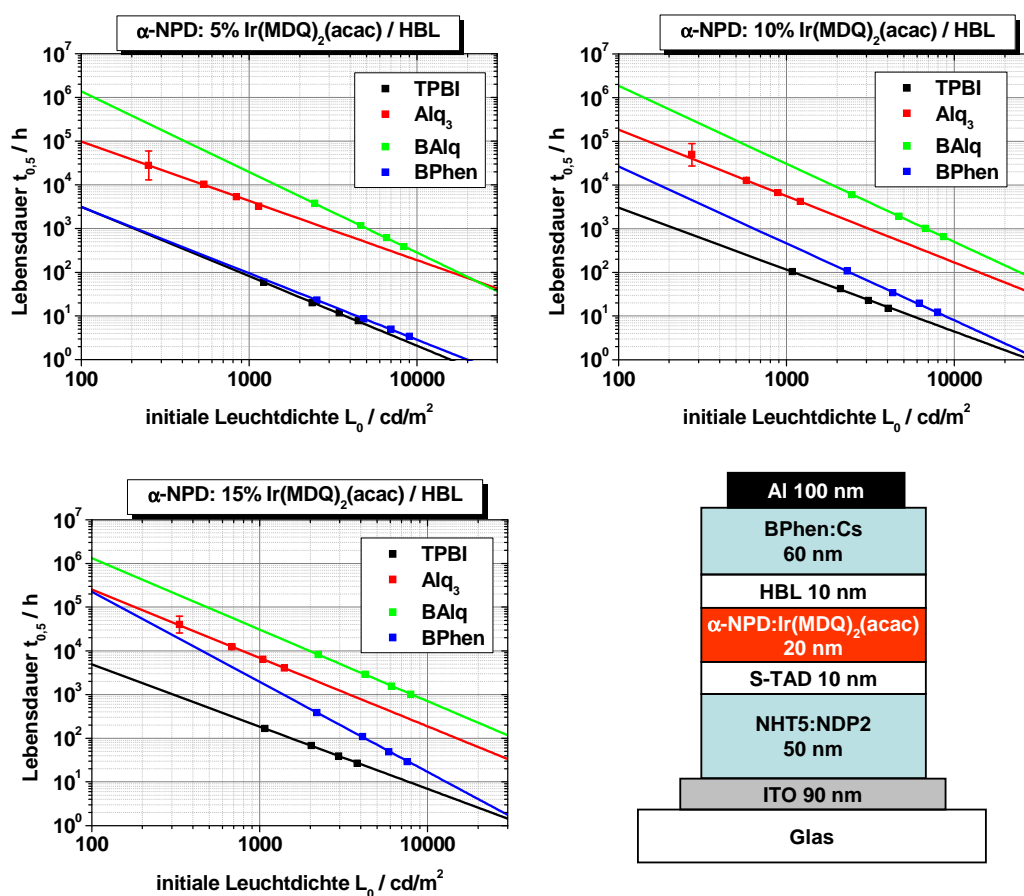


Abbildung 6.6: Skalierung der Lebensdauern (gemessen bei 10, 20, 30, 40 mA/cm²) über den anwendungsrelevanten Helligkeitsbereich von Ir(MDQ)₂(acac)-basierenden OLEDs (s. Struktur) unter Variation des HBL und der Emitterkonzentration. Dabei ist ein Anstieg der Lebensdauer mit zunehmender Emitterkonzentration zu beobachten. Die höchste Stabilität besitzt jeweils die Struktur mit BAlq₂ als Lochblocker.

Abbildung 6.6 zeigt nochmals die Schichtstruktur, sowie die bei 10, 20, 30, 40 mA/cm² gemessenen Lebensdauern in Abhängigkeit der initialen Helligkeit unter Variation des Lochblockermaterials und der Emitterkonzentration im EML (5, 10, 15 %). Da die Proben über 10.000 h hinweg gemessen wurden, war eine SED-Extrapolation nur bei zwei Dioden mit Alq₃ als HBL nötig. Insofern ist die Wichtungsanpassung mit der vorgestellten Beschleunigungsfunktion in der $t_{0,5}(L_0)$ -Abhängigkeit zulässig, um eine Lebensdaueraussage bei jeder Starthelligkeit geben zu können.

Bei Betrachtung der OLEDs mit 10 % Ir(MDQ)₂(acac)-Konzentration, welche den Effizienzen aus Abbildung 4.5 zugehörig sind, fällt zunächst auf, dass das Lebensdauerverhalten nicht dem Effizienzverhalten bei HBL-Variation entspricht. Betrachtet man die Lebensdauern beispielsweise bei einer Anfangshelligkeit von 1000 cd/m², zeigt die OLED mit BALq₂-HBL mit 30.400 h die höchste Stabilität. Die Strukturen mit den anderen HBL-Materialien, Alq₃, BPhen und TPBI erreichen bei gleicher Leuchtdichte nur 5.300 h, 464 h und 116 h. Auch bei den Strukturen mit 5 % und 15 % Ir(MDQ)₂(acac)-Konzentration ist ein ähnliches Verhalten beobachtbar. Dies bedeutet, dass ein ausgeglichener Ladungshaushalt (s. Abschnitt 6.1 *iv*) nicht allein für eine hohe Stabilität sorgen kann. Vielmehr spielen hier strominduzierte chemische Reaktionen (s. Abschnitt 6.1 *v*) der HBL-Moleküle sowie der Emittermoleküle mit dem Lochblocker eine Rolle [15, 130, 203], welche auch für andere Materialsysteme von Kondakov und Soltzberg nachgewiesen wurden [100, 193].

DIMERISIERUNG VON LADUNGSBLOCKERN

Mit Hilfe von LDI-TOF-Messungen zeigten Scholz *et al.*, dass BPhen und Alq₃ unter Anregung des Lasers mit genügend hoher Energie (120 μJ, 337 nm) zunächst dissoziieren und danach Dimere bilden [15]. Die Abbildungen 6.7 und 6.8 zeigen die jeweiligen chemischen Reaktionen.

Diese neuen und chemisch stabilen Komplexe besitzen eine niedrigere Bandlücke und eine positive Ladung, wodurch solche Dimere im BPhen- und Alq₃-HBL der OLED als Fallenzustände für injizierte Elektronen fungieren. Daraus folgt eine Verschiebung der Rekombinationszone in Richtung des HBL, woraus wiederum eine Verschmälerung dieser Zone und damit eine erhöhte Exzitonendichte resultiert. Dadurch wird die Wahrscheinlichkeit von TTA-Prozessen größer, was die OLED-Effizienz über die Zeit, d.h. die Lebensdauer weiter reduziert. Wegen der erhöhten Exzitonendichte am Lochblocker stellen diese Dimere auch selbst Auslöschungszentren für Triplets dar.

Im Gegensatz dazu weisen BALq₂-Moleküle keine Selbstdimerisierung auch unter sehr starker Anregung im LDI-TOF-Experiment auf. Es wird zwar eine Dissoziation beobachtet, es kann jedoch aufgrund der fünffachen Koordinationsphäre dieser Moleküle [15] keine Dimerisierung erfolgen, da keine Koppe-

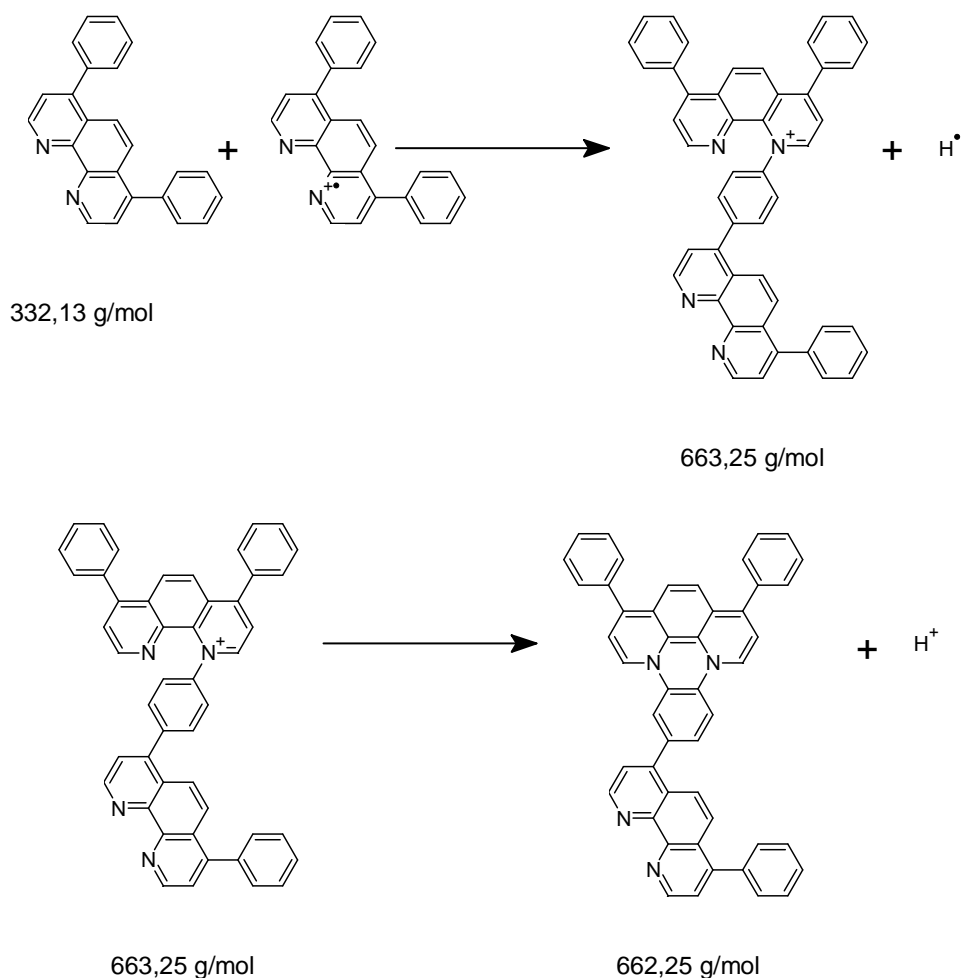


Abbildung 6.7: Reaktionspfade der Dimerisierung von BPhen unter Anregung eines Lasers im LDI-TOF-Experiment [15, 204]. Ein durch die Laser-Anregung ionisiertes BPhen-Molekül reagiert mit einem zweiten neutralen Molekül und bildet ein geladenes Dimer (oben). Durch die Umlagerung der Elektronenpaare im geladenen Dimer geht dieses in ein neutrales Dimer über (unten).

lungsmöglichkeit für die Fragmente besteht. Über die Rückreaktion bilden die Dissoziationsprodukte wieder ein intaktes BALq₂-Molekül, wie in Abbildung 6.9 dargestellt.

Diese unterschiedlich stark ausgeprägten Dimerisierungspotentiale der Lochblockersubstanzen stellen die erste Ursache für die sehr unterschiedlichen Lebensdauern der OLEDs mit den verschiedenen Lochblockern dar. In diesem Falle einer HBL-nahen Rekombination gilt demnach: je stärker das Dimerisierungsverhalten des HBL, desto kürzer die Lebensdauer der entsprechenden OLED. Diese Schlussfolgerungen setzen natürlich voraus, dass sich das Mate-

rial unter optischer Laser-Anregung im LDI-Experiment und elektrischer Anregung in der OLED gleich verhält.

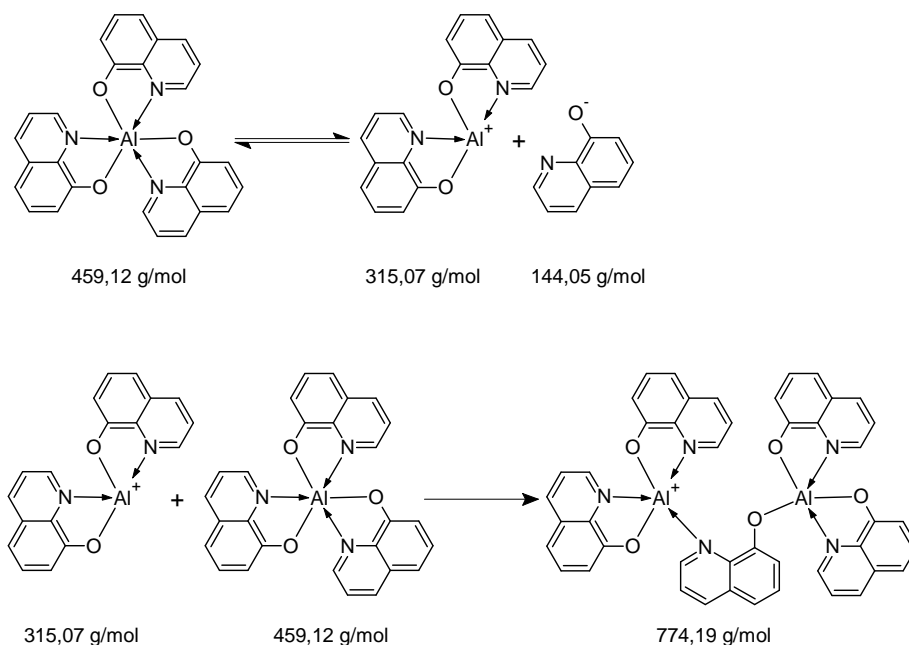


Abbildung 6.8: Reaktionspfade der Dimerisierung von Alq_3 unter Anregung eines Lasers im LDI-TOF-Experiment [15, 204]. Das Molekül zeigt dabei eine Dissoziationsreaktion durch Abspaltung eines Liganden (oben). Die Dimerisierung findet als Folgereaktion zwischen dem Fragment und einem weiteren Molekül statt (unten).

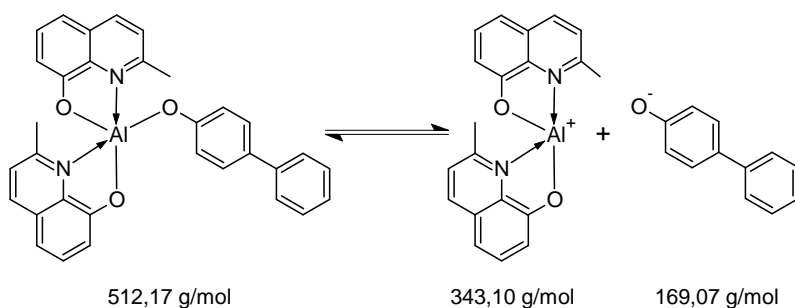


Abbildung 6.9: Reaktionspfad der Dissoziation von BALq_2 unter Anregung eines Lasers im LDI-TOF-Experiment. Es findet keine Dimerisierung als Folgereaktion mit weiteren BALq_2 -Molekülen statt [15, 204].

KOMPLEXBILDUNG DES EMITTERS

Einen weiteren, entscheidenden Zerfallskanal der chemischen Degradation dieser OLEDs stellt die Komplexbildung des Zentralatoms des Iridium-Emitters mit externen Liganden dar. Da das Ir(MDQ)₂(acac)-Molekül unter Anregung ebenfalls dissoziiert, kommt es im Falle einer Kopplung an einen möglichen Reaktionspartner zum Verlust von strahlenden Emittermolekülen und somit zu einer verstärkten Degradation. So kann BPhen als ein solcher Reaktionspartner fungieren [205,206], sowie auch abgespaltene Liganden der Aluminium-Komplexe der benutzten Lochblocker. Die Komplexbildung zwischen Dissoziationsprodukten des Emittermoleküls Ir(MDQ)₂(acac) und den Molekülen der Lochblocker oder deren Dissoziationsfragmenten wurde daher in LDI-TOF-Messungen (Laser 120 µJ, 337 nm) an Proben bestehend aus EML/HBL untersucht. Dabei wurde die gleiche Emissionsschicht von 20 nm α-NPD:Ir(MDQ)₂(acac) (10%) und ebenso eine 10 nm dicke Schicht des jeweiligen HBL wie in den OLEDs verwendet. Dabei wird ebenfalls wieder die Annahme getroffen, dass sich die Substanzen unter optischer Laser-Anregung und elektrischer Anregung in der OLED gleich verhalten.

Abbildung 6.10 zeigt die beobachteten Massenspektren der untersuchten Proben mit den vier verschiedenen Lochblockern. Jede Probe weist ein starkes Signal der Emittermatrix α-NPD bei 588,1 amu auf. Das Signal des ersten Fragments [Ir(MDQ)₂]⁺ des Emitters bei 679,2 amu ist aufgrund unterschiedlicher Absorption des Laserlichts in den verschiedenen Lochblockermaterialien mehr oder weniger stark ausgeprägt.

Bei der Probe EML/BPhen (Abbildung 6.10 a) sind neben den Signalen für α-NPD (588,1 amu) und dessen erwarteten Fragmenten (461,2 amu und 511,1 amu), das komplette Emittermolekül bei 778,2 amu und dessen Fragment [Ir(MDQ)₂]⁺ bei 679,2 amu, sowie BPhen bei 333,3 amu beobachtbar. Des Weiteren ist ein ausgeprägtes Signal bei 1011,2 amu sehr deutlich zu sehen, welches vom Addukt zwischen BPhen und dem ersten Emitterfragment [Ir(MDQ)₂]⁺ herrührt. Die Fragmentierung von Ir(MDQ)₂(acac) ist ein direktes Resultat dessen Dissoziationsprozesses, induziert durch den Energieübertrag vom LDI-Laser. Eine ähnlich Dissoziation wird in der OLED vom Strom im Langzeitbetrieb verursacht. Das sehr hohe Signal des [Ir(MDQ)₂(BPhen)]⁺-Komplexes weist auf eine starke Wechselwirkung zwischen dem Iridium-Emitter und dem Lochblockermaterial BPhen hin. Diese Wechselwirkung resultiert in einer starken chemischen Bindung zwischen beiden Materialien an der EML/BPhen-Grenzfläche in der OLED und stellt neben der Bildung von BPhen-Dimeren im HBL eine zweite Möglichkeit für eine nichtstrahlende Rekombination dar.

Ähnlich zur Komplexbildung zwischen BPhen und dem Emitterfragment [Ir(MDQ)₂]⁺ zeigen die anderen Lochblockermaterialien ein vergleichbares Ver-

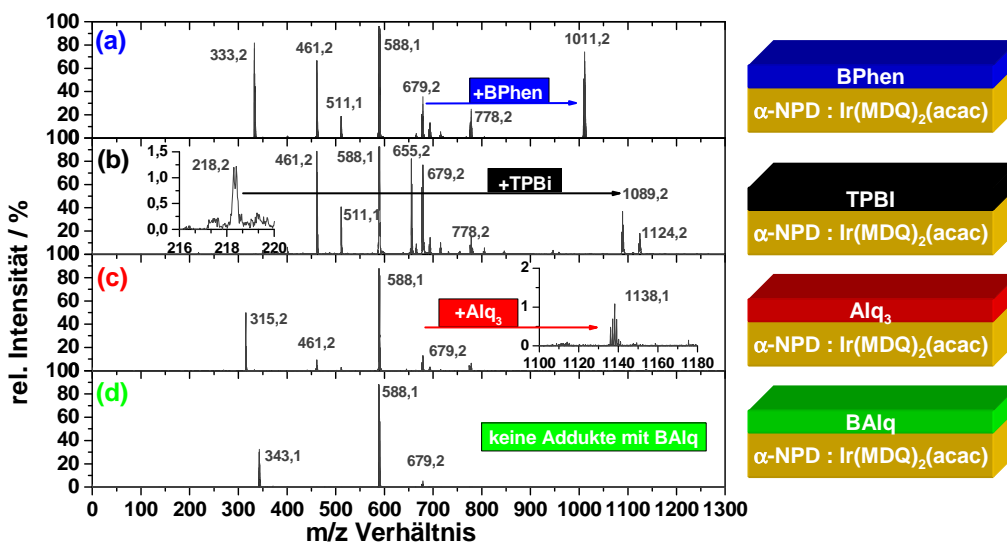


Abbildung 6.10: LDI-TOF-Massenspektren der gezeigten EML/HBL-Proben. Eine ausgeprägte Komplexbildung des Iridium-Emitters ist für die Lochblocker (a) BPhen, (b) TPBi und (c) Alq₃ zu beobachten. Dagegen zeigen sich keine Komplexe mit (d) BALq₂ als HBL, was einen weiteren Grund für die hohe Langzeitstabilität der zugehörigen OLED darstellt [130].

halten. Abbildung 6.10 c zeigt eine schwache Wechselwirkung von Alq₃ mit [Ir(MDQ)₂]⁺, was zu einem kleinen Signal des Komplexes zwischen beiden bei 1138,1 amu führt. Des Weiteren ist ein erwartetes Fragment von Alq₃ bei 315,2 amu zu sehen. Die Probe EML/TPBi hingegen weist ein ausgeprägtes Signal bei 1089,2 amu auf – ein Komplex zwischen einem weiteren Emitterfragment, dem doppelt geladenen Ir-Ion [Ir(MDQ)₂]²⁺, und dem TPBi-Molekül (Abbildung 6.10 b). Im Gegensatz zu BPhen, Alq₃ und TPBi zeigt das Lochblockermaterial BALq₂ keinerlei Komplexverhalten mit einem der Emitterfragmente (Abbildung 6.10 d). Bei der EML/BALq₂-Probe sind nur die Signale von α-NPD, [Ir(MDQ)₂]⁺ und ein Fragment des BALq₂ bei 343,1 amu sichtbar.

In Abbildung 6.11 sind die jeweiligen Reaktionspfade zwischen den Emitterfragmenten und den Lochblockern, mit Ausnahme von BALq₂, graphisch dargestellt.

Da BPhen wegen seiner hohen Bandlücke⁴ oft als Standard unter den HBL-Materialien gilt, und die Reaktion mit Ir(MDQ)₂(acac) besonders stark ausfällt, wird an dieser Stelle in Abbildung 6.12 die Generation des Komplexes [Ir(MDQ)₂(BPhen)]⁺ detaillierter dargestellt.

Im Vergleich der LDI-Daten und der Lebensdauer der entsprechenden OLEDs

⁴diese führt zur Unterdrückung eines Transfers von Triplets vom angrenzenden EML auf nichtstrahlende Triplets von BPhen

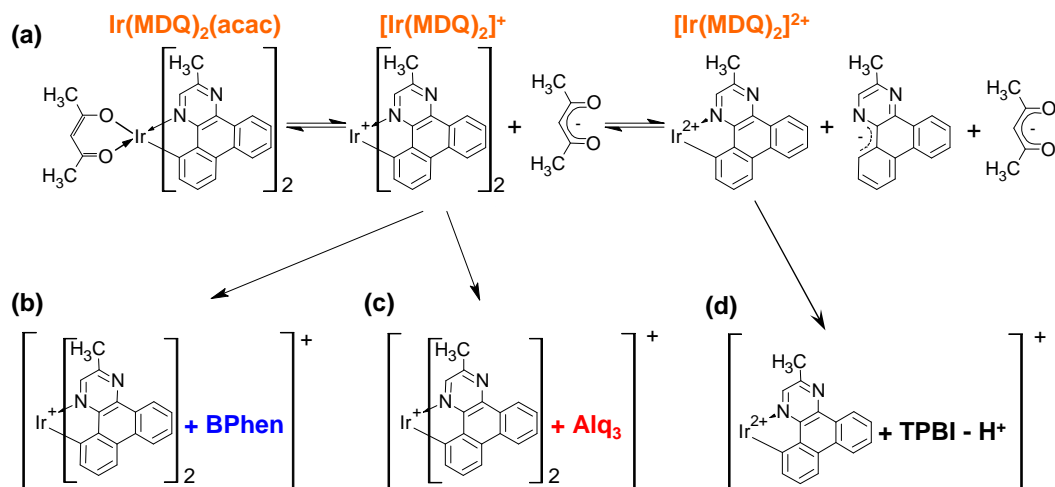


Abbildung 6.11: (a) Reversible Dissoziationspfade des Emitters $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ unter energetischer Anregung. Bei Anwesenheit komplexbildender Materialien koppeln diese sich wie ein Ligand an die entstandenen Emittersfragmente, womit die Dissoziation des Emitters irreversibel wird. Die neuen Komplexe (b,c,d) stellen in der OLED nichtstrahlende Rekombinationszentren und Fallenzustände für injizierte Ladungsträger dar [130].

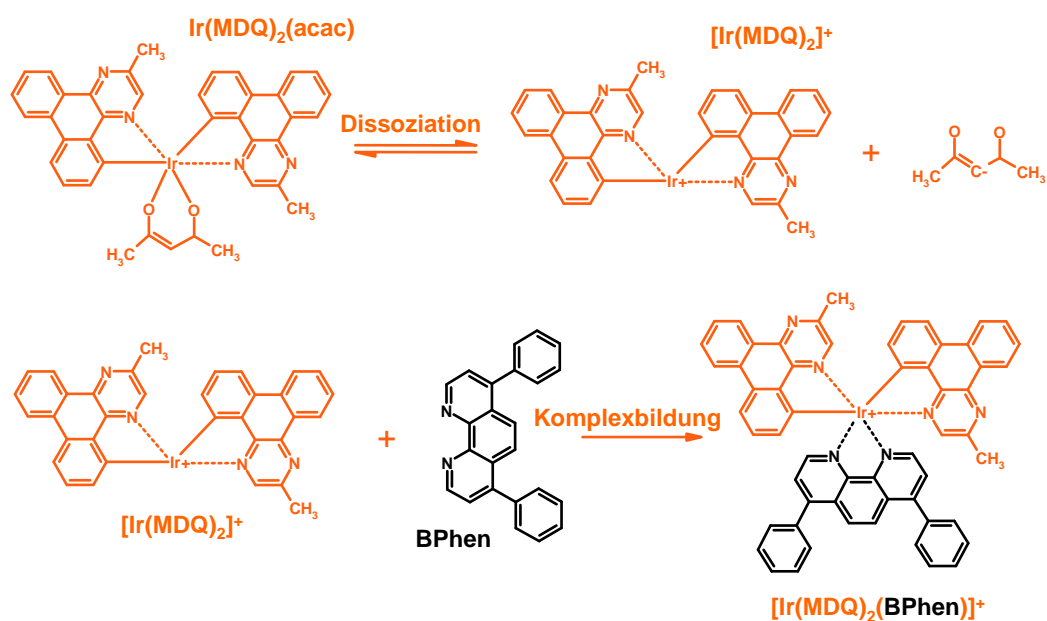


Abbildung 6.12: Dissoziation des Emitters $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ sowie Komplexbildung des ersten Emittersfragments $[\text{Ir}(\text{MDQ})_2]^+$ mit dem Lochblocker BPhen.

ist eine starke Korrelation zwischen dem Degradationsverhalten der OLEDs und der Intensität des Komplexes zwischen Emitterfragment und dem jeweiligen Lochblocker in den LDI-Signalen zu erkennen. Je stärker die Wechselwirkung zwischen Molekülen des Lochblockers und den Dissoziationsprodukten des Emitters $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ ist, desto kürzer ist die Lebensdauer der dazugehörigen OLED.

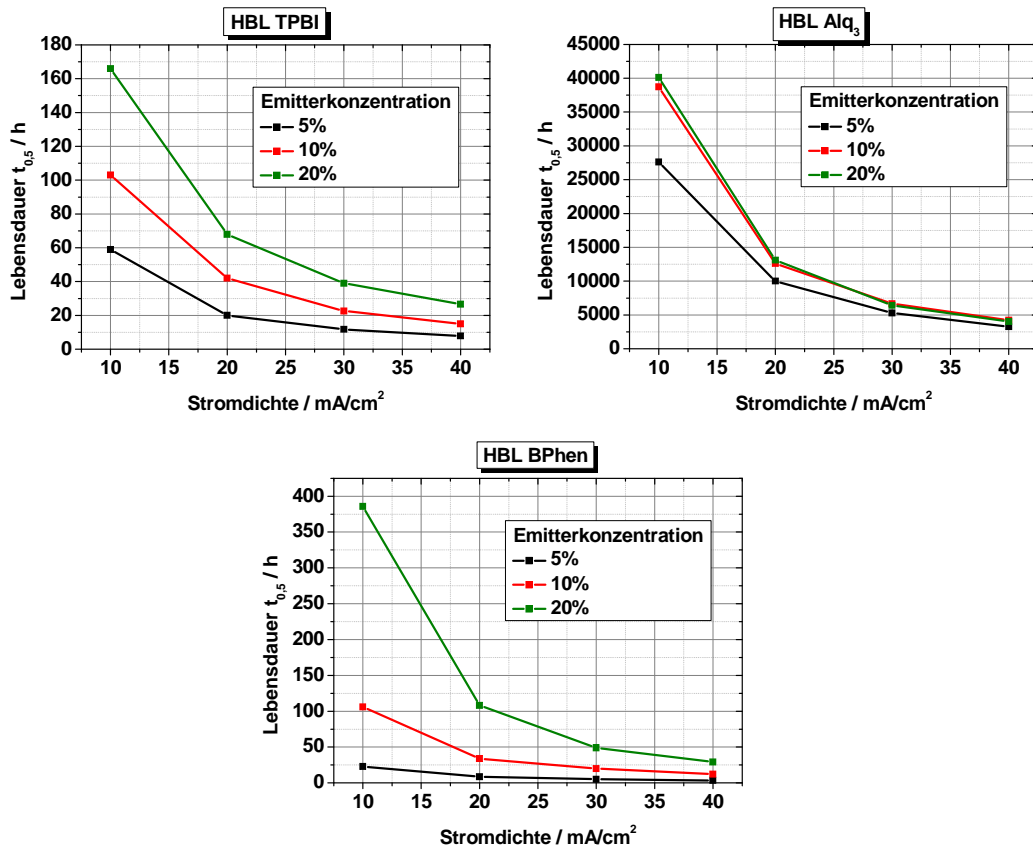


Abbildung 6.13: Abhängigkeit der Lebensdauer von der Stromdichte und der Emitterkonzentration von $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ -OLEDs mit diversen Lochblockern. Unabhängig von jeweiligen Löcherblocker zeigt sich eine Erhöhung der Lebensdauer mit zunehmender Emitterkonzentration aufgrund einer Zentralverschiebung der Rekombinationszone. Dadurch wird die Komplexbildung zwischen Blocker und Emitter reduziert.

Der physikalisch-chemische Zusammenhang kann wie folgt erklärt werden: Der Stromfluss in der OLED über längere Zeit verursacht die Dissoziation von $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ -Molekülen, welche durch Komplexbildung mit den Lochblockern irreversibel wird. Dadurch stehen mit der Zeit weniger Emittermoleküle zur strahlenden Rekombination zur Verfügung. Weiterhin stellen die neuen chemischen Komplexe Fallenzustände für injizierte Ladungsträger dar und be-

hindern damit zunehmend den Stromfluss. Außerdem fungieren die Komplexe als Auslöschungszentren für Exzitonen. Daraus folgt die Degradation der OLED. Diese Theorie wird durch einen Vergleich der Lebensdauerdaten der gezeigten Ir(MDQ)₂(acac)-OLEDs mit verschiedenen Emitterkonzentrationen weiter bestätigt, wie Abbildung 6.13 zeigt.

Der Abfall der Lebensdauern bei höheren Stromdichten begründet sich natürlich durch den Anstieg irreversibler Dissoziationsprozesse des Emitters durch Komplexbildung mit dem Lochblockern, da einfach mehr induzierte Ladungsträger vorhanden sind, die diese Reaktionen auslösen können. Der Anstieg der Lebensdauer mit höherer Ir(MDQ)₂(acac)-Konzentration im EML beruht auf zwei Effekten. Zum einen stehen bei gleicher Stromdichte und höherer Emitterkonzentration natürlich mehr Emittermoleküle zur strahlenden Rekombination zur Verfügung. Zum anderen erfolgt ein besserer Hoppingtransport der injizierten Elektronen im EML über Ir(MDQ)₂(acac)-Moleküle (vgl. Kapitel 4.4), was die Rekombinationszone verbreitert und zentral verschiebt. Die daraus folgende Abnahme der Exzitonendichte führt damit auch zur Abnahme der Dissoziationsprozesse und der Komplexbildung, da die Systemenergie räumlich besser verteilt wird und jedes Emittermolekül weniger Anregungszyklen unterliegt. Insgesamt führt dies zu einer verlangsamten Degradation der OLEDs mit höherer Emitterkonzentration.

VALIDITÄT DER LDI-TOF-METHODE

Sämtliche Interpretationen der vorhergehenden Abschnitte basieren hierbei auf der Annahme, dass die organischen Moleküle sich unter der optischen Anregung des Lasers im LDI-Experiment sowie unter elektrischer Anregung durch injizierte Ladungsträger in der OLED vollkommen gleich verhalten. Zum Beweis dieser Annahme wurde eine Probe direkt nach der Herstellung mit einer OLED nach einem intensiven Lebensdauertest mit der LDI-Technik chemisch verglichen. Die Parameter des Lebensdauertests wurden mit $j = 93,7 \text{ mA/cm}^2$ ($L_0 = 12.400 \text{ cd/m}^2$) und der Messung bis $L_r(t) = 0,06$ extrem gewählt, um Signale von degradiertem Material in der OLED ausgeprägt beobachten zu können.

In diesem Experiment ist es eine Voraussetzung, dass die Energie des LDI-Lasers so gering ist, dass optisch induzierte chemische Reaktionen vermieden werden, um einzig die strominduzierten Degradationsprodukte nachzuweisen. Daher wurden die Deckkontakte der OLEDs vor der LDI-Messung mit Klebeband abgelöst, um bei niedrigen Laserenergien sofort die Organik detektieren zu können. Die Emitter- und Lochblockerschichten werden durch das Entfernen der Kathode nicht beeinflusst, da Substanzen aus beiden Schichten bei höheren Laserenergien an Testproben immer noch zu sehen sind. Bei niedrigen Laserenergien sind allerdings nicht alle Materialien detektierbar.

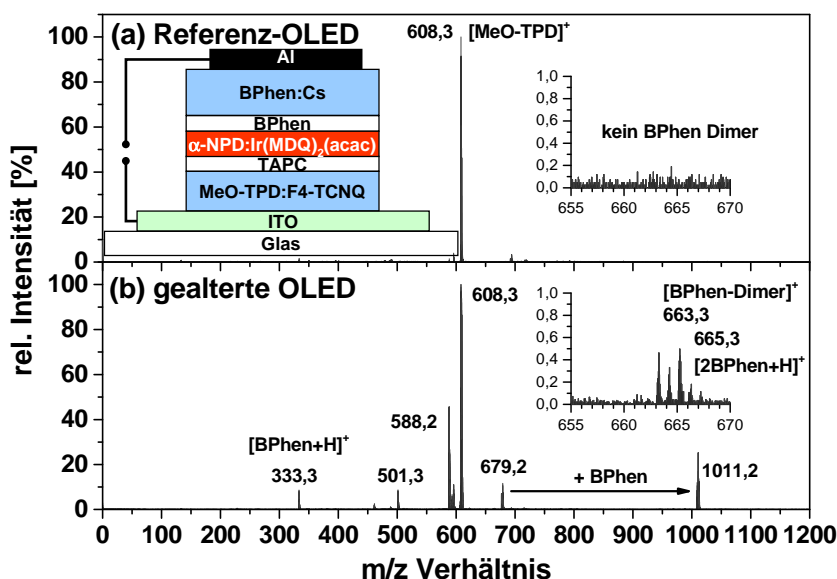


Abbildung 6.14: LDI-TOF-Massenspektren einer neuen (a) und einer gealterten (b) OLED der gezeigten Struktur. Photoinduzierte Reaktionen sind durch die niedrige Laserenergie ausgeschlossen. Im Spektrum der gealterten OLED sind die Bildung von Dimeren des HBL BPhen (663,3 amu), und der Emitter-Blocker-Komplex $[\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{BPhen})]^+$ (1011,2 amu) als Ursache der Degradation anzusehen [130].

Abbildung 6.14 zeigt den Vergleich der LDI-Massenspektren zwischen der neuen OLED (a) und der gealterten OLED (b), detektiert bei der gleichen niedrigen Laserintensität. Bei der neuen Probe ist lediglich ein Signal des Löchertransporters MeO-TPD zu beobachten (Abb. 6.14 a). Die gealterte Probe hingegen weist deutlich mehr Signale von Degradationsprodukten auf (Abb. 6.14 b). So ist bei 663,3 amu das Signal des BPhen-Dimers, bei 679,2 amu das erste Emitterfragment $[\text{Ir}(\text{MDQ})_2]^+$, und bei 1011,2 amu der Emitter-Lochblocker-Komplex $[\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{BPhen})]^+$ zu beobachten. Durch den hohen Strom während der Lebensdaueremessung wird eine starke Fragmentierung ausgelöst, was in den ausgeprägten Ionen-Signalen von BPhen (333,3 amu), α -NPD (588,2 amu) und dem Fragment von MeO-TPD (501,3 amu) zu erkennen ist (Abb. 6.14 b). Durch dieses Experiment wird die Gültigkeit des Vergleichs der LDI-Methode mit der OLED-Lebensdauer bewiesen.

KORRELATION ZWISCHEN KOMPLEXBILDUNG UND LEBENSDAUER

Es sind also im Wesentlichen chemische Reaktionen (s. Abschnitt 6.1 *v*) der organischen Materialien aus EML und den umgebenden Blockerschichten, die

für die intrinsische Degradation der OLEDs verantwortlich sind. So wurde eine strominduzierte Fragmentierung des Matrixmaterials α -NPD in einer OLED von Kondakov nachgewiesen [207]. Scholz *et al.* zeigten photoinduzierte Fragmentierungsprozesse der Matrix TCTA und des Elektronenblockers Spiro-TAD [192], sowie die bereits erwähnte Dimerisierung der Lochblockermaterialien Alq₃ und BPhen [15]. Der Anstieg der neuen Reaktionsprodukte im Langzeitbetrieb der OLEDs führt zur Vermehrung von Fallenzuständen für Ladungsträger und Exzitonen-Auslöschungszentren, was zum Abfall der Leuchtdichte über die Zeit führt.

Insbesondere kann aber die Komplexbildung zwischen Emitterfragmenten und umgebenden Materialien, welche im Anstieg der nichtstrahlenden Rekombination resultiert, als vorrangige Ursache der intrinsischen Degradation ausgemacht werden. Dies zeigt der starke Lebensdaueranstieg der Ir(MDQ)₂(acac)-OLED mit BAq₂ als Lochblocker (s. Abbildung 6.6), da bei dieser Schichtstruktur keinerlei Komplexe mit Dissoziationsprodukten des Emitters gebildet werden. Die (sehr langsame) Degradation dieser OLED geht sehr wahrscheinlich allein auf die Fragmentierung und deren Folgen der EML-Matrix α -NPD und des EBL Spiro-TAD zurück.

Ein ambipolarer Ladungshaushalt (s. Abschnitt 6.1 *iv*) kann nur unterstützend wirken, da sich durch die Vermeidung von Ladungsakkumulationen die Energie im System räumlich verteilt und dadurch die chemischen Reaktionen reduziert, aber nicht unterdrückt werden. Dieser Zusammenhang wird durch die Lebensdauerabhängigkeit von der Emitterkonzentration mit der daraus folgenden Veränderung von γ deutlich (s. Abbildung 6.13).

Dass die Komplexbildung des Emitters mit anderen Substanzen als Hauptursache der intrinsischen Degradation angesehen werden kann, wurde in einem weiteren Experiment nachgewiesen. Dabei wurde die Lebensdauer von Ir(MDQ)₂(acac)-OLEDs der bereits gezeigten Struktur (Abbildung 6.6) mit 10 % Emitterkonzentration unter Variation der Lochblockermaterialien TPBI, Alq₃, BPhen und BCP⁵ untersucht. Abbildung 6.15 a zeigt die deutlichen Stabilitätsunterschiede dieser OLEDs. Parallel dazu wurden LDI-Proben, bestehend aus der jeweiligen α -NPD : Ir(MDQ)₂(acac)/HBL-Schicht hergestellt, um die photoinduzierten Reaktionsprodukte aus dem Massenspektrum zu bestimmen. Für die EML/HBL-Schicht der OLEDs und der LDI-Proben wurden die Substanzen aus der gleichen Charge benutzt, um Verfälschungen durch verschiedene Reinheitsgrade zu umgehen. In den LDI-Massenspektren wurden ausgeprägte Signale der Emitter-Blocker-Komplexe $[\text{Ir}(\text{MDQ})_1(\text{TPBI-H}^+)]^+$, $[\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{Alq}_3)]^+$, $[\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{BPhen})]^+$ und $[\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{BCP})]^+$ gefunden, welche aufgrund der irreversiblen Reaktion stabil bleiben. Als Stärke für die Reaktion wurde das Verhältnis aus dem Komplex $[\text{Ir}(\text{MDQ})_x(\text{HBL})]^+$ und dem

⁵bathocuproin

ersten Dissoziationsprodukt des Emitters $[\text{Ir}(\text{MDQ})_2]^+$ herangezogen. Es wurde eine direkte, doppelt-logarithmische Korrelation zwischen dem Quotienten $[\text{Ir}(\text{MDQ})_x(\text{HBL})]^+ / [\text{Ir}(\text{MDQ})_2]^+$ und der Lebensdauer der zugehörigen OLED gefunden (Abbildung 6.15 b). Der Zusammenhang tritt bei jeder Anfangshelligkeit auf. Hier wurden die Lebensdauern bei $L_0 = 3000 \text{ cd/m}^2$ gewählt.

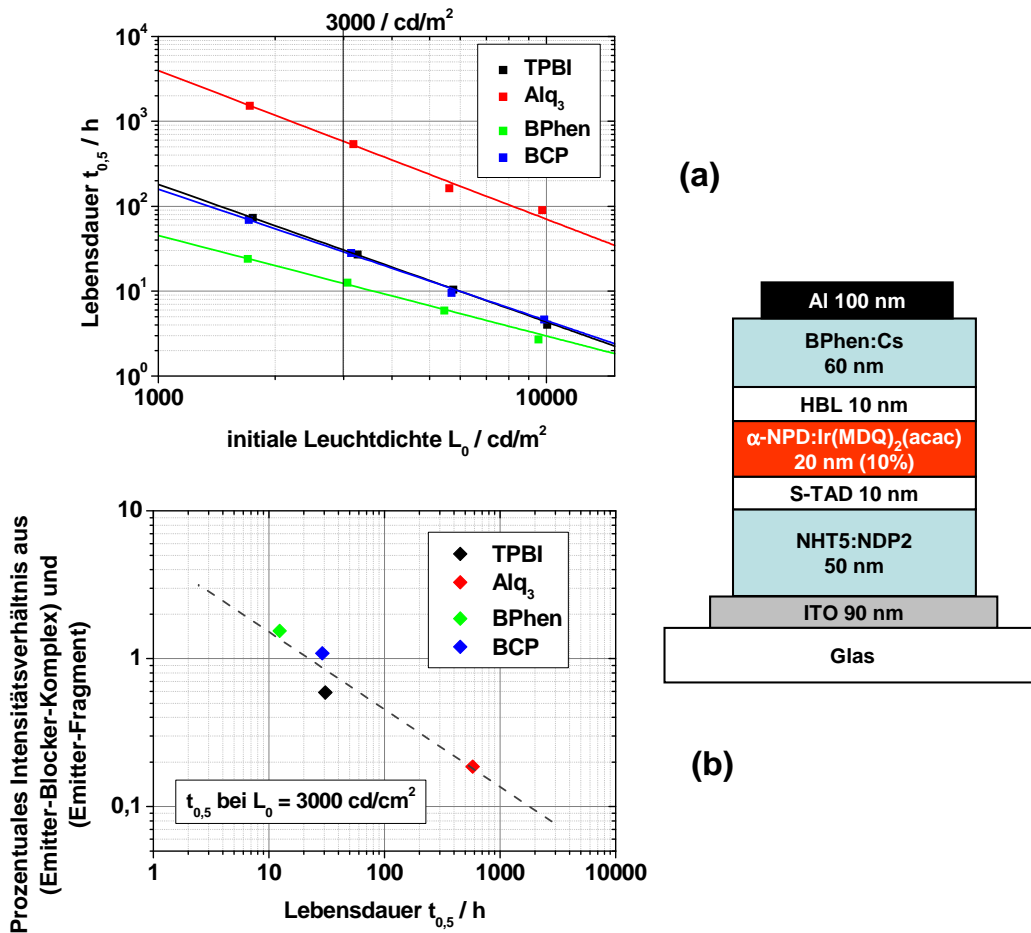


Abbildung 6.15: (a) Lebensdauern der gezeigten Struktur mit diversen Lochblockern. (b) Die Korrelation zwischen der Anzahl der Emitter-Blocker-Komplexe und der Lebensdauer von OLEDs mit verschiedenen Lochblockern weist einen doppelt-logarithmischen Zusammenhang auf [208].

Die doppelt-logarithmische Korrelation, welche von der gestrichelten Linie verdeutlicht wird, kann wie folgt erklärt werden: Bei alleiniger Betrachtung der intrinsischen Degradation wird die OLED-Lebensdauer für Komplex-Verhältnisse gleich null unendlich groß. Dieser Fall trifft annähernd auf die gezeigte $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ -OLED mit BAIq_2 als HBL zu, bei der es zu keiner Komplexbildung kommt. Der entsprechende Datenpunkt in Abbildung 6.15 b würde

damit unterhalb der Rauschschwelle des LDI-TOF-Detektors liegen. Bei einer maximalen, komplexbildenden Reaktion von 100 % emittiert kein einziges Molekül Licht, d.h. die OLED-Lebensdauer ist null.

6.4 LEBENSDAUER BLAUER UND GRÜNER PHOSPHORESZENTER OLEDs

Ähnlich zur Bildung des Komplexes $[\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{BPhen})]^+$ des roten Triplett-emitters mit BPhen wurde dieses Verhalten auch für OLEDs mit anderen, Iridium-basierenden Emittersystemen nachgewiesen.

KOMPLEXBILDUNG DES EMITTERS FIRPIC

Scholz *et al.* zeigten mit Hilfe der LDI-Methode die Dissoziation des blauen phosphoreszenten Emitters FIrpic, und das nichtstrahlungsfähige Reaktionsprodukt $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{BPhen})]^+$ zwischen dem ersten Emitterfragment $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2]^+$ und dem Lochblocker BPhen, wie in Abbildung 6.16 dargestellt [203, 204].

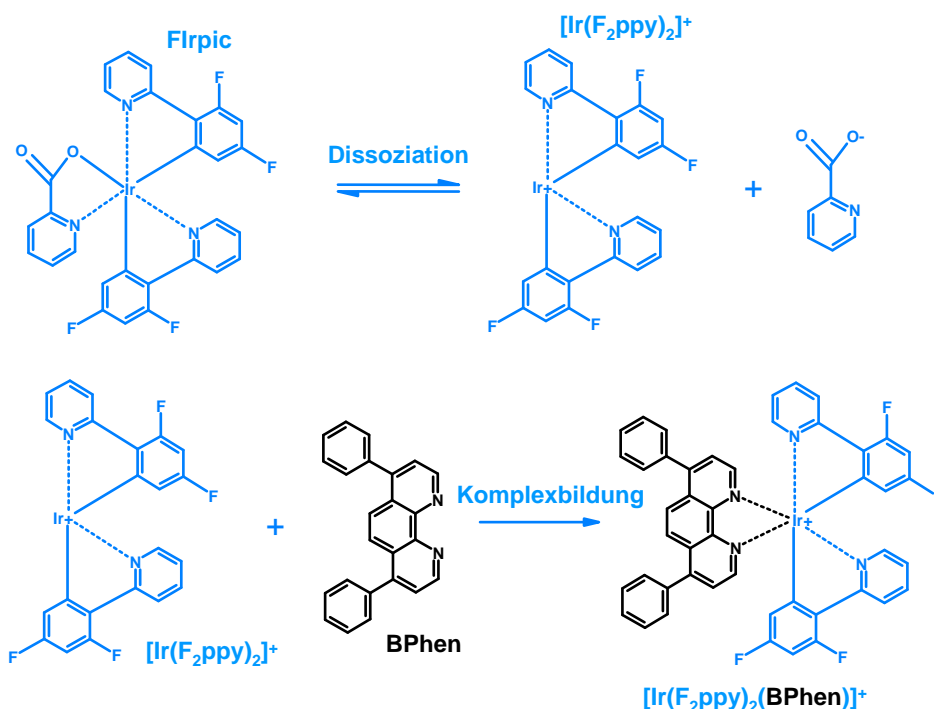


Abbildung 6.16: Dissoziation des Emitters FIrpic sowie Komplexbildung des ersten Emitterfragments $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2]^+$ mit dem Lochblocker BPhen [203].

Dieser phosphoreszente Emittter zeigt allerdings selbst eine extreme Instabilität unter Anregung, weshalb die Lebensdauer von FIrpic-OLEDs prinzipiell nur im Bereich einiger Stunden liegt. Dennoch lässt sich beobachten, dass die nachgewiesene Komplexbildung der Emitttermoleküle mit einem BPhen-Lochblocker zur erhöhten Degradation führt. Abbildung 6.17 zeigt den OLED-Lebensdauervergleich zwischen einer S-EML- und D-EML-Probe. Es sind signifikant höhere Lebensdauern bei der Doppelsemissionsstruktur (12 h bei 100 cd/m^2) als bei der Einzelemissionsstruktur (2,5 h bei 100 cd/m^2) zu beobachten.

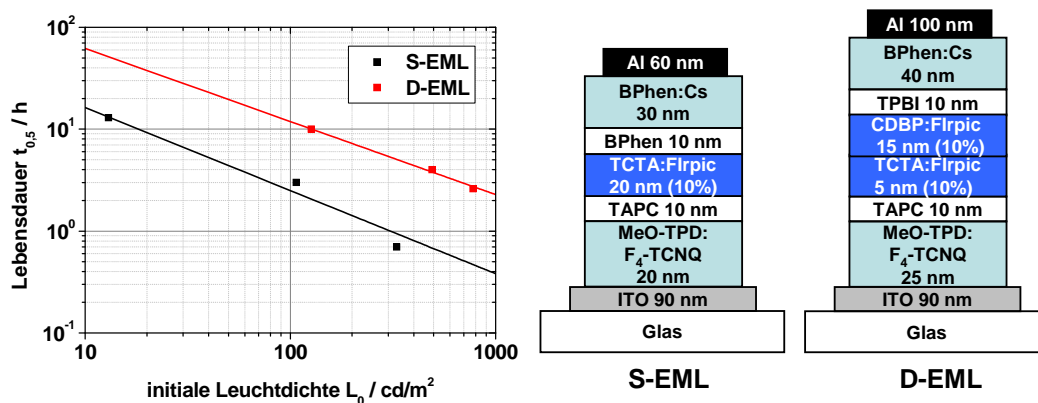


Abbildung 6.17: Lebensdauer von typischen S-EML- und D-EML-FIrpic-OLEDs (S-EML-Daten aus [209], D-EML-Daten aus [210]). Durch eine Zentralverschiebung der Rekombinationszone bei der D-EML-Struktur wird die Bildung von Emittter-Blocker-Komplexen reduziert, was in einer höheren OLED-Lebensdauer resultiert.

Bei beiden wurde das Material TAPC⁶ als Elektronenblocker verwendet. Aus der lochleitenden Eigenschaft der EML-Matrix TCTA resultiert bei der Einzelemissionsstruktur eine HBL-nahe Rekombinationszone und demzufolge eine starke chemische Reaktion zwischen FIrpic und BPhen, wodurch die Degradation beschleunigt wird.

Bei der Doppelsemissionsstruktur wurde TPBI statt BPhen als HBL verwendet. Da die Komplexbildung zwischen $[\text{Ir}(\text{MDQ})_2]^+$ und TPBI geringer ausfällt als mit BPhen (s. Abbildung 6.15), wird dies auch bei dem blauen Emittter FIrpic vermutet. Des Weiteren folgt aus dem besser ausbalancierten Verhalten der zweifachen Emissionsschicht aus den Matrizen TCTA und CDBP⁷ eine räumliche Zentralverschiebung der Exzitonendichte, womit die Reaktion zwischen FIrpic und TPBI reduziert wird. Aus diesen Gründen ist ein Anstieg der

⁶1,1-bis(4-di-p-tolylaminophenyl)cyclohexane

⁷4,4'-Bis(9-carbazolyl)-2,2'-dimethyl-biphenyl

Lebensdauer bei dem Übergang von einer FIrpic-S-EML zur -D-EML-Struktur zu beobachten, wie Abbildung 6.17 zeigt.

KOMPLEXBILDUNG DES EMITTERS $\text{Ir}(\text{ppy})_3$

Auch der bekannte grüne Triplett-emitter $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ zeigt eine Dissoziation durch Abspaltung eines Liganden zu $[\text{Ir}(\text{ppy})_2]^+$ sowie eine komplexbildende Folge-reaktion mit dem HBL BPhen zu $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{BPhen})]^+$ [204], wie in Abbildung 6.18 schematisch dargestellt.

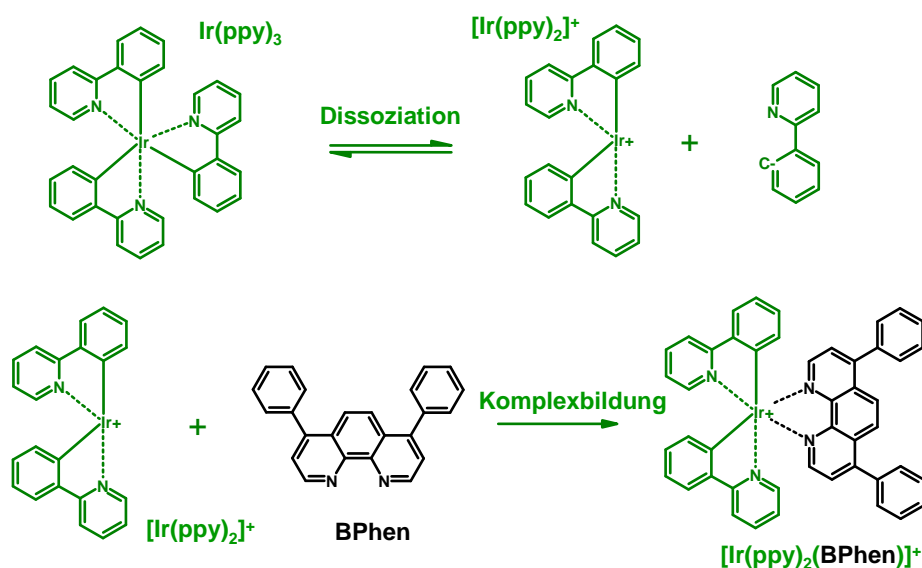


Abbildung 6.18: Dissoziation des Emitters $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ sowie Komplexbildung des ersten Emittterfragments $[\text{Ir}(\text{ppy})_2]^+$ mit dem Lochblocker BPhen [204].

Bei einer S-EML-Struktur mit der bevorzugt löcherleitenden Matrix TCTA entsteht eine hohe HBL-nahe Exzitonendichte. Die Rekombination findet somit nahe am Lochblocker BPhen statt. Dies beschleunigt die Komplexbildung des Emitters mit dem HBL so stark, dass die phosphoreszente OLED mit einer TCTA : $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ -Emissionsschicht eine nur relativ kurze Lebensdauer von 220 h bei 100 cd/m^2 erreicht (Abbildung 6.19). Mit 13.100 h bei 100 cd/m^2 ist allerdings ein deutlicher Anstieg der Lebensdauer bei Verwendung einer Doppelsonnenmissionsschicht aus TCTA : $\text{Ir}(\text{ppy})_3/\text{TPBI}$: $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ ebenfalls in Abbildung 6.19 zu erkennen. Die Ursache liegt in einer Zentralverschiebung der Exzitonrekombination bei dem D-EML-Ansatz. Dadurch werden weniger $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ -Moleküle an der EML/HBL-Grenzfläche angeregt, dissoziieren damit weniger, wodurch weniger Emitttermoleküle an die BPhen-Moleküle je Zeit-

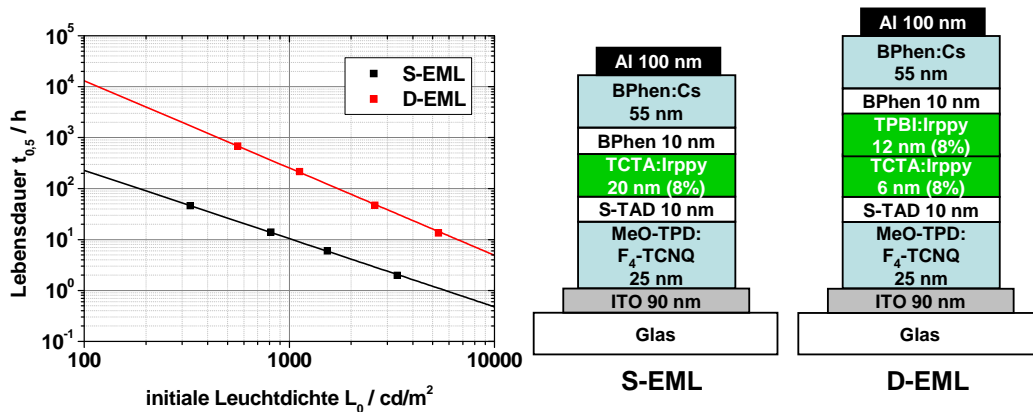


Abbildung 6.19: Lebensdauer von typischen S-EML- und D-EML-Ir(ppy)₃-Strukturen. Durch eine Zentralverschiebung der Rekombinationszone bei der D-EML-Struktur wird die Bildung von Emitter-Blocker-Komplexen reduziert was in einer höheren OLED-Lebensdauer resultiert.

einheit koppeln. Es sind damit über die Zeit mehr strahlungsfähige Ir(ppy)₃-Moleküle vorhanden, wodurch sich die Lebensdauer erhöht.

6.5 ULTRASTABILE ROTE IR(PIQ)₃-OLEDs

LEBENSDAUERDATEN

Dieser Abschnitt widmet sich der Lebensdauer roter OLEDs mit dem phosphoreszenten Emitter Ir(PIQ)₃, deren Struktur und Effizienzverhalten bereits in Kapitel 4.3 vorgestellt wurde. Als HTL-System wurde hier jedoch MeO-TPD : F₄-TCNQ verwendet, wie Abbildung 6.20 zeigt.

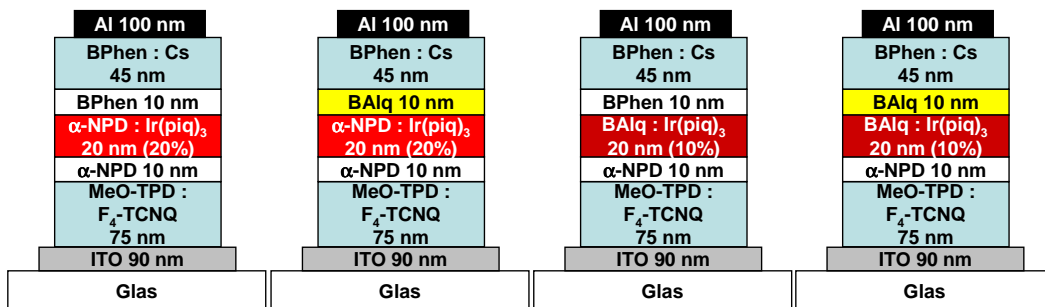


Abbildung 6.20: Schichtstruktur der bezüglich der Degradation untersuchten pin-OLEDs mit Ir(PIQ)₃ als Tripletemitter [185]. Dabei wurde das Material BALq₂ als Lochblocker und EML-Matrix benutzt, mit welchem bereits die Ir(MDQ)₂(acac)-OLEDs aus Kapitel 6.3 eine sehr hohe Stabilität zeigten.

Es erfolgte ein Langzeitbetrieb der OLEDs bei Stromdichten von 5, 10, 20, 30 mA/cm² über 2600 h hinweg. Ein sehr kleiner Anstieg der Spannungen bei konstantem Strom in dieser Zeit verdeutlicht die Stabilität der dotierten Ladungstransportschichten der pin-Struktur. Für α -NPD : Ir(piq)₃/BPhen beispielsweise ist bei einer Stromdichte von 10 mA/cm² ein Spannungsanstieg von nur 3 % über 1000 h beobachtbar. In Abbildung 6.21 ist das Degradationsverhalten dargestellt. Insgesamt zeigen diese Schichtstrukturen eine sehr hohe Stabilität, so dass auf eine Extrapolation mittels der SED-Methode nicht verzichtet werden kann. Weiterhin lässt sich in diesen Degradationsdaten wiederum das hervorragende Anpassungsverhalten der SED beobachten.

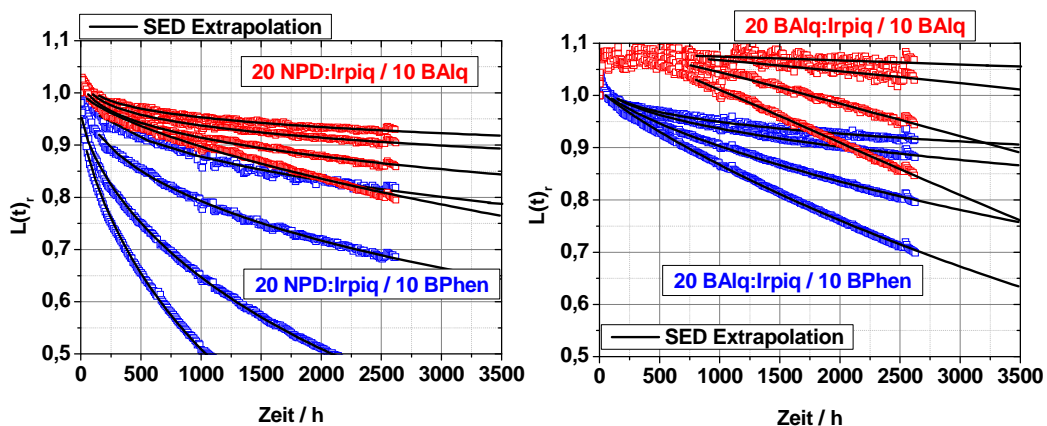


Abbildung 6.21: Degradationsverhalten der untersuchten Ir(piq)₃-OLEDs bei Stromdichten von 5, 10, 20, 30 mA/cm² [185]. Durch Austausch des BPhen-Lochblockers mit BALq₂ erfolgt eine starke Reduzierung der Degradation von OLEDs mit α -NPD als EML-Matrix (li.) sowie auch mit BALq₂ als EML-Matrix (re.).

Die Abnahme der Leuchtdichte fällt dabei, unabhängig von der EML-Matrix, für OLEDs mit BPhen als Lochblocker deutlich stärker aus als bei Benutzung von BALq₂ als HBL. Dies kann als Hinweis auf chemische Reaktionen zwischen dem Emittor Ir(piq)₃ und dem HBL BPhen verstanden werden. Des Weiteren lässt sich für Proben, welche BALq₂ im EML oder HBL enthalten, ein initialer Anstieg der Leuchtdichte beobachten. Der kurzzeitige Anstieg scheint dabei mit der Menge des verwendeten BALq₂ zu skalieren, da er bei dem System BALq₂ : Ir(piq)₃/BALq₂ am stärksten ausgeprägt ist. Der Ursprung dieses Verhaltens, einer Art „Einbrennvorgang“ ist bisher noch ungeklärt. Da hier offensichtlich atypische physikalische Vorgänge stattfinden, wurden mit der SED natürlich erst Daten nach dem initialen Anstieg angepasst, wie die Abbildung 6.21 ebenfalls zeigt. Im Falle eines BPhen-Lochblockers, welcher insbesondere beim Kontakt mit Löchern dimerisiert [15], erhöht sich die Lebensdauer bei Verwendung einer BALq₂-Matrix im Vergleich zu α -NPD. Die Ursache liegt

hier im überhöhten Elektronentransport im $\text{BALq}_2 : \text{Ir}(\text{piq})_3$ -EML (s. Kapitel 4.3), wodurch weniger Löcher den BPhen-Lochblocker erreichen.

Abbildung 6.22 zeigt die Berechnung der Lebensdauern durch die Beschleunigungsfunktion der vier unterschiedlichen Strukturen. Die Anpassung der Beschleunigungsfunktion an die SED-extrapolierten Lebensdauern wurde mit den durch die Transientenfunktionen T^\pm ermittelten Abweichungen gewichtet (gestrichelte Linien). Durch die hohe Stabilität und die begrenzte Messzeit reichen fast alle Fehler der Datenpunkte über mehrere Größenordnungen. Daher ist hier nur die Angabe der Lebensdauer-Infima, dargestellt durch die Hüllkurven, aussagekräftig genug.

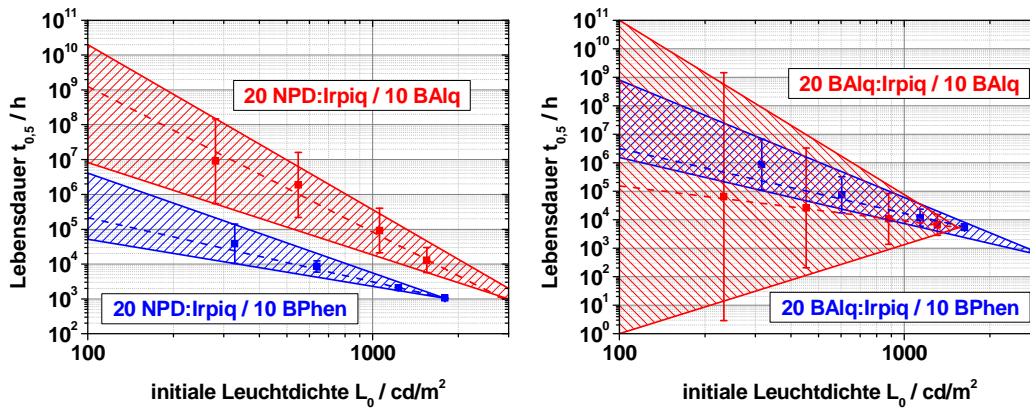


Abbildung 6.22: SED-Lebensdauern und deren Abweichungen in Abhängigkeit der initialen Helligkeit, angepasst mit der Beschleunigungsfunktion. Die dargestellten Hüllkurven ergeben Infima der Lebensdauer [185]. Die OLED-Lebensdauer wird durch BALq_2 als Lochblocker erhöht (li. α -NPD als EML-Matrix; re. BALq_2 als EML-Matrix).

Für die Emissionsschicht α -NPD : $\text{Ir}(\text{piq})_3$ ist nochmals die deutliche Lebensdauersteigerung bei Austausch des Lochblockers BPhen mit BALq_2 zu erkennen. Bei einer Starthelligkeit von 100 cd/m^2 betragen die Infima $T^-t_{0,5}$ für den HBL BPhen 213.000 h, und erreichen Rekordwerte (verglichen mit der Literatur) von etwa 10 Millionen Stunden für den HBL BALq_2 . Für die Emissionsschicht $\text{BALq}_2 : \text{Ir}(\text{piq})_3$ in Kombination mit BPhen als Lochblocker beträgt bei 100 cd/m^2 die minimale Lebensdauer 1,6 Millionen Stunden. Durch den starken und insbesondere langen Einbrennvorgang bei $\text{BALq}_2 : \text{Ir}(\text{piq})_3/\text{BALq}_2$ ist im gemessenen Zeitintervall nur ein sehr schwacher Abfall der Leuchtdichte zu beobachten, welcher zu extrem hohen Fehlern bei der SED-Extrapolation führt. Damit kann für diese OLED-Struktur weder die Wichtungsanpassung, noch die Hüllkurve eine realistische Aussage über die Lebensdauer bei 100 cd/m^2 treffen. Lediglich das Infimum von 1400 h bei 1000 cd/m^2 scheint eine zulässige Angabe zu sein.

In Tabelle 6.1 sind die Lebensdauern der Wichtungsanpassung sowie der Infima bei 100 und 1000 cd/m² als Übersicht zusammengetragen.

EML	α -NPD : Ir(piq) ₃		BALq ₂ : Ir(piq) ₃	
HBL	BPhen	BALq ₂	BPhen	BALq ₂
$t_{0,5}/h$ (100 cd/m ²)	213.000	1.300.000.000	3.000.000	144.000
$t_{0,5}/h$ (1000 cd/m ²)	3.100	89.000	18.500	9.000
$T^-t_{0,5}/h$ (100 cd/m ²)	52.000	8.000.000	1.600.000	1
$T^-t_{0,5}/h$ (1000 cd/m ²)	2400	18.600	7.300	1.400

Tabelle 6.1: Übersicht der durch Wichtungsanpassungen und Infima gewonnenen Lebensdauern der untersuchten Ir(piq)₃-OLEDs [185].

KOMPLEXBILDUNG DES EMITTERS IR(PIQ)₃

Am Beispiel der Struktur α -NPD : Ir(piq)₃/BALq₂ mit einem Lebensdauer-Infimum von ca. 10 Millionen Stunden lässt sich ausrechnen, dass in dieser Zeit ein Emittermolekül etwa $2,4 \cdot 10^{11}$ Photozyklen durchläuft, bevor es irreversibel fragmentiert und nicht mehr zur Photonenerzeugung beitragen kann. Diese hohe Zahl von Anregungszuständen entspricht einer Rate von neun Anregungen je Sekunde und zeigt die hohe chemische Stabilität des Ir(piq)₃-Moleküls.

Demzufolge müssen bei der wesentlich stärkeren Degradation der Strukturen mit BPhen als Lochblocker zusätzliche chemische Prozesse Einfluss auf die Lebensdauer haben. Als eine mögliche Reaktion wird analog zum Verhalten der anderen, in den letzten Abschnitten vorgestellten Iridium-Emitter die Komplexbildung von Ir(piq)₃-Ionen mit dem BPhen-HBL postuliert, welche dann über die Zeit zur Anreicherung nicht-strahlungsfähiger Ir(piq)₃-Moleküle führt, wie in Abbildung 6.23 schematisch dargestellt. Die Reaktionspfade laufen dabei über die Dissoziation von Ir(piq)₃ durch Abspaltung eines Liganden. Danach kann ein BPhen-Molekül über die enthaltenen Stickstoffe direkt an das Zentralatom des ersten Emitterfragments [Ir(piq)₂]⁺ koppeln und eine stabile Verbindung bilden.

Die gezeigte Dissoziationsreaktion wurde in einem LDI-Experiment an einer Ir(piq)₃-Probe mit 20 nm Schichtdicke direkt nachgewiesen, wie in Abbildung 6.24 zu erkennen ist. Die beobachteten Signale im Massenspektrum bei 804,4 amu und 599,4 amu entsprechen genau der Masse des gesamten Ir(piq)₃-Moleküls bzw. des ersten Emitterfragments [Ir(piq)₂]⁺.

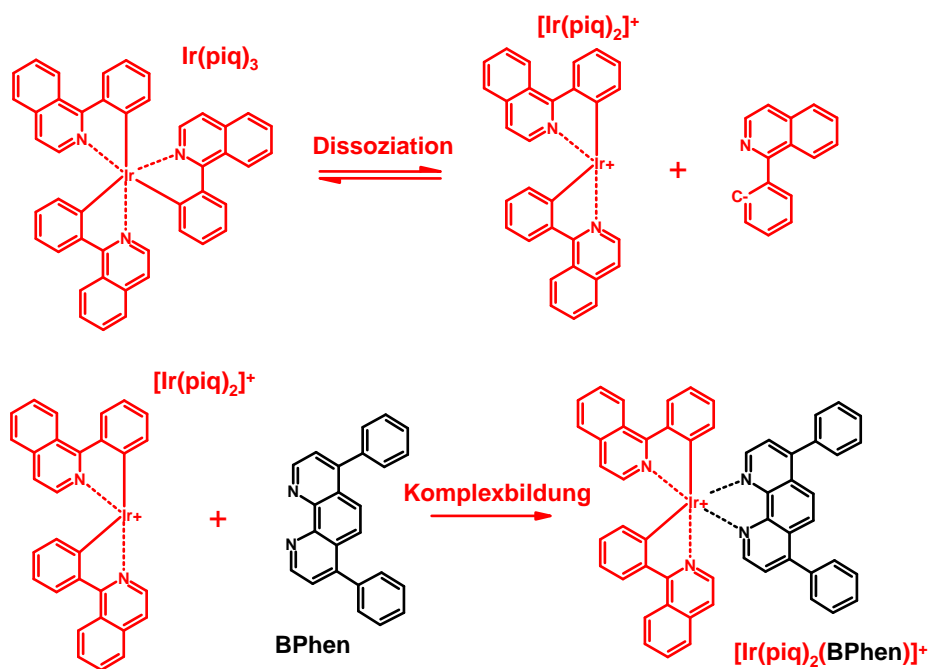


Abbildung 6.23: Dissoziation des Emitters Ir(piq)₃ sowie Komplexbildung des ersten Emitterfragments [Ir(piq)₂]⁺ mit dem Lochblocker BPhen.

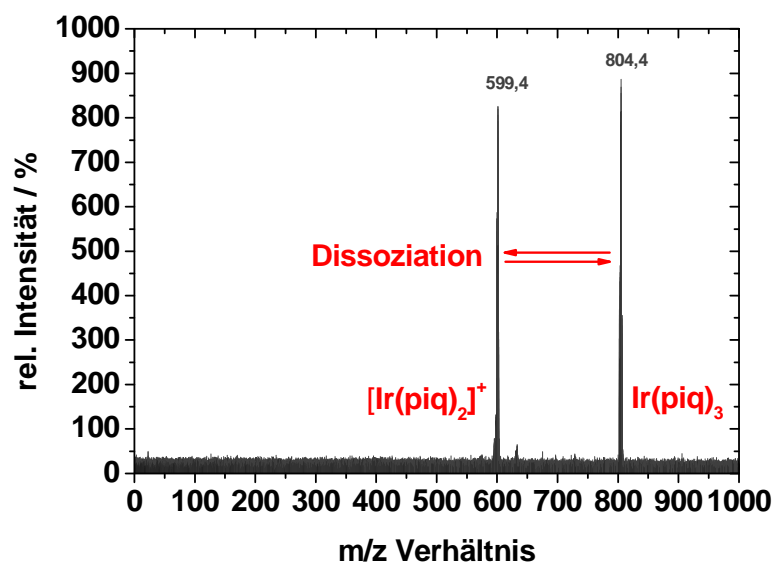


Abbildung 6.24: Im LDI beobachtetes Dissoziationsverhalten des Emitters Ir(piq)₃ [209].

Ein direkter Nachweis der Komplexbildung an einer EML/BPhen-Probe durch ein LDI-Experiment steht derzeit noch aus. Dennoch ist mit größter Wahrscheinlichkeit davon auszugehen, dass diese Reaktion aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit der Moleküle $\text{Ir}(\text{piq})_3$ und $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ stattfindet.

6.6 FAZIT

Zusammenfassend konnten in diesem Kapitel irreversible, komplexbildende, chemische Reaktionen der Emittersubstanzen mit den umgebenden Materialien als die Hauptursache der intrinsischen Langzeitdegradation experimentell nachgewiesen werden. Eine Voraussetzung für solche Reaktion ist zunächst die Dissoziation des Emitters, welche bei allen der hier untersuchten phosphoreszenten (Iridium-) Emitter zu beobachten war. Danach bestimmt die chemische Reaktivität der Umgebungsmaterialien aus Emittermatrix oder Ladungsblockern die Stärke der Komplexbildung. Nach dieser irreversiblen Reaktion stehen die komplexierten Emittermoleküle erstens nicht mehr zur Photonenerzeugung zur Verfügung, da diese keine strahlenden Übergänge mehr besitzen, und bilden zweitens Auslöschungszentren für Exzitonen. Die Konstante dieser Reaktion bestimmt den Grad der intrinsischen Langzeitdegradation.

Am Beispiel des orange-roten Triplettemitters $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ konnte des Weiteren eine doppelt-logarithmische Korrelation zwischen der OLED-Lebensdauer verschiedener Strukturen, und dem Quotienten aus der Anzahl des ersten Emitterfragments und der Anzahl der Emitterkomplexe mit den jeweiligen Umgebungsmaterialien festgestellt werden. Damit wird die These der Komplexbildung als hauptsächliche Degradationsursache bestätigt.

Neben diesen Hauptreaktionen tragen Dimerisierungsprozesse der Umgebungsmaterialien, welche Fallenzustände für injizierte Ladungsträger und Auslöschungszentren für Exzitonen darstellen, ebenfalls zur intrinsischen Degradation bei. Ein Ladungsungleichgewicht in der OLED stellt keine eigentliche Ursache der Degradation dar. Die daraus folgenden Ladungs- und Exzitonakkumulationen fördern allerdings die genannten chemischen Reaktionen, was zu kürzeren Lebensdauern führt.

Da BALq_2 aufgrund der fünffachen Koordinationssphäre weder zur Dimerisierung neigt noch Komplexe mit Emittlern bilden kann, sind bei OLEDs mit diesem stabilen Material als HBL oder als Emittermatrix sehr lange Lebensdauern erreichbar. Eine $\text{Ir}(\text{piq})_3$ -OLED mit BALq_2 als HBL zeigt bei einer anfänglichen Helligkeit von 100 cd/m^2 mit rund 10 Millionen Stunden eine extreme Langzeitstabilität.

Da bei diesen langen Lebensdauer eine finale Messung der Degradation unmöglich ist, wurden Extrapolationsmethoden untersucht. Es stellte sich heraus, dass eine gestreckt exponentielle Funktion (SED) am besten zu den ex-

perimentellen Daten passt, was physikalisch durch die zeitabhängige Zerfallswahrscheinlichkeit der Emissionszentren erklärt werden kann. Durch eine neue quantifizierende Fehleranalyse der extrapolierten Degradation lassen sich Infima für die Lebensdauern von sehr stabilen OLEDs angeben.

7 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

7.1 ZUSAMMENFASSUNG

Den Fokus dieser Arbeit bildete die physikalische Untersuchung und Verbesserung der wichtigsten Eigenschaften von OLEDs – die Quantenausbeute und die Lebensdauer. Dabei wurden ausschließlich monochrome RGB-Strukturen mit dotierten Transportschichten betrachtet, welche die Basis für Displays und Multifarben-WOLEDs darstellen. Bezüglich der Quanteneffizienz, welche in die interne und externe unterteilt werden kann, wurden alle beeinflussenden Parameter weitestgehend maximiert, so dass insbesondere für rote OLEDs 2008 mit 100 % interner, 26 % externer Quanteneffizienz und einer Leistungseffizienz von 81 lm/W bei der für Displays relevanten Helligkeit von 100 cd/m² Rekordwerte erreicht wurden. Im Degradationsverhalten der OLEDs konnten Schlüsselmechanismen der Instabilität identifiziert werden, womit sich durch deren Ausschluss extrem lange Lebensdauern erreichen ließen. Für rote OLEDs konnte 2006 mit 10 Millionen Stunden bei einer Anfangshelligkeit von 100 cd/m² ein Weltrekord erzielt werden.

Die interne Quanteneffizienz bestimmt sich durch drei Parameter – dem Exziton-Spin-Faktor χ , der Rekombinationseffizienz des Emitters η_r und durch die Ladungsbalance γ der injizierten Ladungsträger. Da sich χ mit Triplett-emittern trivialerweise auf Eins maximiert, wurden hier im Wesentlichen phosphoreszente Emmitter verwendet. In Experimenten mit sublimiertem und unsublimiertem Ir(piq)₃-Emitter zeigte sich ein deutlicher Anstieg von η_r durch die Entfernung von Unreinheiten in der emittierenden Substanz, welcher sich in der doppelten Stromeffizienz der OLED mit sublimiertem Ir(piq)₃ widerspiegelt. Daher wurde ausschließlich mit sublimierten Materialien gearbeitet. Die Ladungsbalance muss für jedes Emittersystem separat optimiert werden, da diese sehr unterschiedliche Transportverhalten der injizierten Ladungsträger aufweisen können. Eine hohe Effizienz der OLEDs erfordert eine ambipolare Ladungsverteilung in der Emissionsschicht mit einer breiten und zentralen Rekombinationszone. Dies kann mit Hilfe einer doppelten Emissionsschicht entgegengesetzter Ladungsträgerbeweglichkeit oder durch eine energetische Anpassung der Injektion durch geeignete Transport- und Ladungsblockerschichten reali-

siert werden. Die Experimente mit roten Ir(piq)₃-OLEDs zeigten bei einer Limitierung der Elektroneninjektion in die primär elektronenleitende Emissionsschicht eine um den Faktor 1,2 erhöhte Effizienz. Die Begrenzung der Elektrodendichte im EML wurde durch den Austausch des Lochblockers BALq₂ gegen BPhen mit einem höher liegenden LUMO erreicht. Da sich die externe Quanteneffizienz mit 12,2 % bei 100 cd/m² weit vom theoretischen Maximalwert von 20 % für OLEDs ohne Auskopplungsstrukturen befindet und auch Doppelmissionsansätze keine weitere Effizienzsteigerung brachten, liegt bereits ein ausgeglichener Ladungshaushalt vor, woraus eine kleinere Rekombinationseffizienz als 100 % für Ir(piq)₃ folgt. Da dies bei dem roten Emitter Ir(MDQ)₂(acac) nicht der Fall ist, konnten durch einen ambipolaren Schichtaufbau mit diesem Emittersystem externe Quanteneffizienzen von 20 % erzielt werden, was dem Maximum der internen Quanteneffizienz von 100 % entspricht. Dies wurde erreicht durch einen barrierefreien Schichtaufbau mit BALq₂ als Lochblocker mit geeignetem LUMO, so dass dies zu einer Erhöhung der Elektroneninjektion in die löcherleitende Emissionsschicht führt, wodurch der γ -Faktor maximiert werden konnte.

Aufgrund der flachen Geometrie der OLEDs erreicht nicht alles erzeugte Licht die Umgebung. Dieser Umstand wird durch den Auskopplungsfaktor ξ charakterisiert, welcher sich als Faktor zwischen der internen und der externen Quanteneffizienz darstellt. Für einen konventionellen Schichtaufbau beträgt $\xi = 0,2$. Das in der OLED gefangene Licht wird in zwei Kategorien eingeteilt – die Substratmoden und die Organikmoden. In dieser Arbeit lag die Konzentration auf der Verringerung der Organikmoden, da beispielsweise mit Mikrolinsenfolien bereits erfolgreiche Ansätze zur Auskopplung der Substratmoden bestehen. Eine deutliche Reduzierung der Organikmoden wurde bei RGB-OLEDs mit stärkeren Mikrokavitäten durch eine ausgeprägte Effizienzsteigerung festgestellt. Die Kombination von ITO und Silber als Anode bildet diese Kavität hoher Güte und verursacht eine Umverteilung des Lichts in der Organik. Bei exakter Anpassung der Schichtstruktur, welche zuvor mittels Simulationsrechnungen bestimmt wurde, werden die Moden bei Wellenlängen des Emissionsmaximums vor allem in Vorwärtsrichtung verstärkt und andere unterdrückt. Dies führt zum Anstieg von ξ und damit der externen Quanteneffizienz, da weniger Photonen der Totalreflexion am ITO/Glas-Übergang unterliegen und dann ausgekoppelt werden. Für rote OLEDs konnten Rekordwerte von $\xi = 0,3$ und $\eta_q = 26\%$ erzielt werden. Der große Nachteil dieses Ansatzes liegt in der ausgeprägten Winkelabhängigkeit der Form der Emissionsspektren, wodurch Farbverschiebungen unter verschiedenen Betrachtungswinkeln zu beobachten sind. Dieses Verhalten konnte durch die Anwendung streuender Auskopplungsfolien mit Mikrolinsenanordnung reduziert werden, da sich damit die Spektren verschiedener Winkel mischen. Sämtliche Streuungskonzepte, die auf rauen Schichten basieren, um im Mittel mehr Licht aus

der Organik auszukoppeln, stellen aufgrund der hohen Wahrscheinlichkeit für Kurzschlüsse und Leckströme eine große experimentelle Herausforderung dar. Für OLEDs auf geätzten ZAO-Anoden gelang dies zwar, jedoch gab es keine nennenswerten Effizienzanstiege, da ZAO den gleichen Brechungsindex wie die Organik besitzt, und somit keine optischen Stufe besteht. Dieses Problem wird mit der Implementierung von dünnen Silberschichten auf ZAO umgangen. Da allerdings die Absorption der rauen Silberschicht sowie die Leckströme der Dioden sehr hoch sind, sinken die Effizienzwerte. Um den Einfluss der Streuschichten auf den elektrischen Teil der OLED zu minimieren, wurde ein Konzept zur Trennung des elektrischen vom optischen Teil durch die extrinsische Verlagerung der Streuschicht entwickelt. Der dünne Silberdeckkontakt der semitransparenten OLED absorbiert jedoch zu viel des erzeugten Lichts, wodurch die Effizienzen sinken. Des Weiteren zeigt die im UHV auskristallisierte BPhen-Streuschicht ein zu geringes Streuverhalten. Daher wurden durch Erhitzung auskristallisierte BPhen-Schichten innerhalb der OLED als Lochblocker und gleichzeitig als Streuschicht eingesetzt. Diese Schichten zeigen ein ausgeprägtes Streuverhalten, jedoch wird der elektrische Teil der OLED ebenfalls beeinflusst. Die beobachtbaren leichten Effizienzanstiege können mit dem derzeitigen Kenntnisstand weder auf eine erhöhte Auskopplung, noch auf eine verbesserte Ladungsbalance allein zurückgeführt werden, und bilden den Hintergrund weiterführender Untersuchungen.

Die Langzeitstabilität von OLEDs mit phosphoreszenten Iridium-Emittern wurde im Hinblick auf die intrinsische Degradation untersucht, da extrinsische Faktoren durch die Prozessierung unter Reinraumbedingungen und eine sehr dichte Verkapselung der Proben ausgeschlossen werden konnten. Weiterhin wurden einige Faktoren der intrinsischen Degradation als nicht relevant identifiziert, wie morphologische Instabilitäten durch Verwendung von Substanzen mit hoher Glasübergangstemperatur, die Diffusion von Indium durch Plasmabehandlung der ITO-Anode, sowie bewegliche Ionen der atomaren Dotanden durch Betrieb bei Raumtemperatur. Als entscheidender Prozess der intrinsischen Degradation wurden chemischen Reaktionen zwischen Emittermolekülen und anderen umgebenden Substanzen identifiziert. Die Akkumulation von Ladungsträgern und Exzitonen fördert dabei diese chemischen Reaktionen, kann aber nicht Ursache der Helligkeitsabnahme gelten. Ein ausgeglichener Ladungshaushalt mit $\gamma = 1$ kann lediglich unterstützend für die Stabilität der OLED wirken, da die chemischen Reaktionen dadurch nur reduziert, aber nicht ausgeschlossen werden. Dies äußert sich beispielsweise im Lebensdaueranstieg von Doppelmischungsproben mit FIrpic oder Ir(ppy)₃ als Emitter im Vergleich zu Dioden mit einzelner Emissionsschicht, oder in der akzeptablen Lebensdauer von Ir(MDQ)₂(acac)-OLEDs mit Alq₃ als Lochblocker. Dabei herrscht ein starkes Ungleichgewicht der Ladungsverteilung, was durch die Emission von Alq₃ in den EL-Spektren zu sehen ist. Als chemischer

Zerstörungsmechanismus der phosphoreszenten OLEDs wurde die Dissoziation der Iridium-Emitter mit folgender Komplexbildung der Emitterfragmente mit Umgebungsmaterialien wie dem Lochblocker identifiziert. Die Fragmentierung der Emittermoleküle, welche für die Iridium-Spezies FIrpic, Ir(ppy)₃, Ir(MDQ)₂(acac) und Ir(piq)₃ nachgewiesen wurde, wird dabei von der elektrischen Anregung verursacht. Die Komplexbildung der Dissoziationsprodukte besteht in ausgeprägter Form mit dem Standard-Lochblocker BPhen. In Experimenten mit Ir(MDQ)₂(acac)-OLEDs und den verschiedenen Lochblockermaterialien TPBI, BPhen, Alq₃ und BCP wurde eine doppelt-logarithmische Korrelation zwischen der relativen Anzahl der Emitter-Lochblocker-Komplexe und der Lebensdauer der zugehörigen OLED festgestellt. Für das Lochblockermaterial BAlq₂ war keinerlei Komplexbildung mit den Iridium-Emittlern nachweisbar. Die Ursache liegt dabei in der fünffachen Koordinationssphäre des Moleküls. Die folgende chemische Reaktionsträgheit führt zu extremer Langlebigkeit der Proben. Bei Ir(piq)₃-OLEDs mit BAlq₂ als Lochblocker wurden bei einer Anfangshelligkeit von 100 cd/m² Lebensdauern im Bereich von Millionen von Stunden beobachtet. Bei einer derartig hohen Stabilität muss auf Extrapolationsmethoden der Degradation zurück gegriffen werden. Es wurde festgestellt, dass die experimentellen Daten am besten mit einer gestreckt exponentiellen Funktion (SED) angepasst werden können, was sich physikalisch durch die zeitabhängige Zerfallswahrscheinlichkeit der Emissionszentren begründet. Eine neu entwickelte quantifizierende Fehleranalyse der Extrapolation schafft die Möglichkeit, für sehr stabile OLED-Strukturen ein Lebensdauer-Infimum angeben zu können.

7.2 AUSBLICK

Die vorliegende Arbeit zeigt Wege zur Maximierung der internen Quanteneffizienz von OLEDs. Die Sublimationsreinigung von Emittermaterialien stellt ein hervorragendes Standardverfahren zur Erhöhung der Rekombinationseffizienz dar. Dennoch sind einige der verwendeten Emitter wie beispielsweise Ir(piq)₃ trotz des Verfahrens deutlich vom Rekombinationsmaximum entfernt, was sich im chemischen Aufbau und den Eigenschaften der Moleküle begründet. Für hocheffiziente OLEDs kommen nur phosphoreszente Emitter in Frage, da diese bei elektrischer Anregung von Natur aus viermal effizienter als fluoreszente Substanzen sind. Allerdings sind derzeit insbesondere blaue hocheffiziente und stabile phosphoreszente Emitter nicht erhältlich. Aufgabe der Chemie ist es daher, zukünftig für alle Farben phosphoreszente Emitter mit maximaler Rekombinationseffizienz und Stabilität zu entwickeln. Darüber hinaus führt ein ausgeglichener Ladungshaushalt im OLED-Bauteil zur Effizienzsteigerung. Eine hohe Ladungsbalance wird über die Auswahl der Matrix-, Blocker- und Trans-

portmaterialien bezüglich geeigneter Transportniveaus und Ladungsträgerbeweglichkeiten erreicht. Die pin-Technologie bietet dahingehend einen großen Vorteil. Weiterhin ist es notwendig, eine größere Anzahl von entsprechenden stabilen Materialien zur Verfügung zu haben. Dies stellt ebenfalls eine Herausforderung der Chemie dar. Erwähnt sei aber an dieser Stelle noch, dass in dieser Arbeit größtenteils veröffentlichte Materialien verwendet wurden, welche nicht die Spitze der augenblicklichen industriellen OLED-Forschung darstellen. Die Verwendung industrieller OLED-Materialien könnten die hier vorgestellten OLED-Effizienzen übertreffen.

Da der Auskopplungsfaktor aufgrund der gegebenen Geometrie nur $\xi = 0,2$ beträgt, kann die externe Quanteneffizienz durch kleine Änderungen von ξ entscheidend beeinflusst und erhöht werden. Dies verdeutlicht die hohe Bedeutung der zukünftigen Entwicklung von neuen effektiven Auskopplungskonzepten. Die vorgestellte Methode der verstärkten Mikrokavitäten zeigt eine deutliche Effizienzsteigerung der OLEDs. Die vollständige Reduktion der Farbverschiebung unter größeren Betrachtungswinkeln ist allerdings mit Schwierigkeiten verbunden. Die auf Streuschichten basierenden Auskopplungsmethoden erscheinen daher geeigneter. Die Voraussetzung für solche Ansätze bildet die ausreichend hohe Streuwirkung der optisch aktiven Schicht.

In dieser Arbeit zeigen insbesondere raue ZAO-Anoden und erhitzte BPhen-Schichten eine deutliche Streuung. Bei der Implementierung dieser rauen Schichten in die OLED stellen sich zwei Probleme als entscheidend heraus: Zum einen muss eine optische Stufe zwischen der optisch aktiven Schicht und der Organik bestehen, damit das Licht eine deutliche Streuwirkung erfährt. Es muss also ein genügend hoher Brechzahlunterschied vorhanden sein. Transparente Streumaterialien mit einem Brechungsindex, der sich deutlich von dem der Organik unterscheidet, könnten das Problem lösen. Zum anderen dürfen die elektrischen Eigenschaften der OLED durch die Streuschichten nicht negativ beeinflusst werden. Da es sich dabei aber meist um sehr raue Schichten handelt, erhöht sich leider oft die Kurzschlusswahrscheinlichkeit. Mit glättenden Zwischenschichten könnte diese Problem lösbar sein. Die Implementierung rauer Streuschichten in die OLED stellt eine schwierige, aber sehr aussichtsreiche Methode zur Auskopplungssteigerung dar. Dies gilt insbesondere für weiße OLEDs, bei denen der Kavitätsansatz durch die Farbverschiebung für Anwendungen ungeeignet ist. Ebenfalls sehr Erfolg versprechend ist die OLED-Prozessierung auf sogenannten Hochindex-Glassubstraten, die eine ähnliche Brechzahl wie die Organik aufweisen. Da somit keine Organikmoden mehr entstehen, wird mit Hilfe einer Streufolie, die den gleichen Brechungsindex wie das Glas besitzt, sehr viel mehr Licht ausgekoppelt.

Da die Probleme der extrinsischen Degradation heute als prinzipiell gelöst gelten, konzentriert sich die Fragestellung der Langzeitstabilität von OLEDs allein auf intrinsische Faktoren. In dieser Arbeit wurde die strominduzierte

Bildung von Komplexen zwischen Emitterfragmenten und Umgebungsmaterialien als Hauptursache der begrenzten Lebensdauer nachgewiesen. Eine weitere zukünftige Aufgabe der Chemie ist es daher, hocheffiziente phosphoreszente Emitter mit möglichst hoher Reaktionsträgheit und geringer Neigung zur Dissoziation zu entwickeln. Ein positives Beispiel dafür ist das Molekül $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ mit orange-roter Emission. Die behandelten OLEDs mit diesem Emitter zeigen sehr hohe Lebensdauern. Ein negatives Beispiel ist der blaue Emitter FIrpic , welcher unter elektrischer Anregung in der OLED innerhalb von Minuten irreversibel zerfällt.

Des Weiteren wird eine höhere Anzahl inerte Substanzen für Blockerschichten und Matrixmaterialien benötigt, die in direktem Kontakt mit den Emittermolekülen stehen. Die Materialien müssen allerdings gleichzeitig geeignete Transportniveaus aufweisen. Insbesondere werden oft Substanzen mit großer Bandlücke bzw. hoher Triplettenergie benötigt, um den Exzitonentransfer vom Emitter auf Triplets der Matrix oder die angrenzenden Blockerschichten zu vermeiden, da die Exzitonen dann durch nichtstrahlende Rekombination verloren gehen. Als Beispiel sei hier der inerte stabile Löcherblocker BAIq_2 genannt, dessen Triplettenergie zu niedrig ist, um das sehr stabile Material auch als Blocker für grüne oder blaue Emittersysteme einzusetzen. Allerdings muss hier nochmals erwähnt werden, dass in dieser Arbeit größtenteils veröffentlichte Substanzen Verwendung fanden. OLEDs mit höher entwickelten Materialien aus der industriellen Forschung zeigen auch für grüne, blaue und weiße OLEDs bereits sehr hohe Lebensdauern.

A MATHEMATISCHE ALGORITHMEN

Im Folgenden werden die mathematischen Methoden zur Berechnung der Effizienzen und der Lebensdauer im Detail erläutert, da diese in der vorliegenden Arbeit entscheidende Bedeutung haben.

A.1 BERECHNUNG DER EFFIZIENZEN

In diesem Abschnitt werden die Formeln zur Effizienzberechnung mit den zur Verfügung stehenden Messwerten aus den Grundbeziehungen der Photo- und Radiometrie hergeleitet. Zunächst werden dazu im Folgenden die verwendeten physikalischen Größen tabellarisch dargestellt. Der Index v steht für *visible*, und kennzeichnet die photometrischen Größen, bei denen die spektrale Empfindlichkeit des menschlichen Auges mit eingeht. Der Index e steht für *energetic* und stellt radiometrische Größen dar.

$I_{v,e}$	Lichtstärke, Strahlstärke
$L_{v,e}$	Leuchtdichte, Strahldichte
$\Phi_{v,e}$	Lichtstrom, Strahlungsfluss
$X_{v,e}$	beliebige photo- oder radiometrische Größe
Q	Strahlungsenergie
$\dot{n}_{\gamma,e}$	Photonenrate, Elektronenrate
U	Spannung
j	Stromdichte
A	aktive Fläche der OLED

BASISBEZIEHUNGEN

Die photometrischen Basisbeziehungen für die Lichtstärke I_v , die Leuchtdichte L_v und eine beliebige photometrische Größe X_v wie z.B. den Lichtstrom Φ_v lauten wie folgt:

$$I_v(\Omega, \lambda) = \frac{d^2\Phi_v(\Omega, \lambda)}{d\Omega d\lambda} \quad \left[\text{cd} = \frac{\text{lm}}{\text{sr}} \right] \quad (\text{A.1})$$

$$L_v(\Omega, \lambda) = \frac{dI_v(\Omega, \lambda)}{dA \cos \vartheta} \quad \left[\frac{\text{cd}}{\text{m}^2} = \frac{\text{lm}}{\text{sr m}^2} \right] \quad (\text{A.2})$$

$$\Phi_v(\Omega, \lambda) = K_m \Phi_e(\Omega, \lambda) V(\lambda) \quad [\text{lm} = \text{cd sr}] \quad (\text{A.3})$$

$$X_v(\Omega, \lambda) = K_m X_e(\Omega, \lambda) V(\lambda) . \quad (\text{A.4})$$

Analog lauten die radiometrischen Basisbeziehungen für die Strahlstärke I_e , die Strahldichte L_e und den Strahlungsfluss Φ_e wie folgt:

$$I_e(\Omega, \lambda) = \frac{d^2 \Phi_e(\Omega, \lambda)}{d\Omega d\lambda} \quad \left[\frac{\text{W}}{\text{sr}} \right] \quad (\text{A.5})$$

$$L_e(\Omega, \lambda) = \frac{dI_e(\Omega, \lambda)}{dA \cos \vartheta} \quad \left[\frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{sr}} \right] \quad (\text{A.6})$$

$$\Phi_e(\Omega, \lambda) = \frac{d}{dt} Q(\lambda) n_\gamma(\Omega, \lambda, t) = \frac{hc}{\lambda} \dot{n}_\gamma(\Omega, \lambda) \quad [\text{W}] . \quad (\text{A.7})$$

Dabei sind $I_{v,e}$ und $L_{v,e}$ gerichtete Größen, wogegen $\Phi_{v,e}$ integrative Größen sind, welche sich über alle Raumwinkel $\Omega(0 \dots 4\pi)$ und Wellenlängen $\lambda(0 \dots \infty)$ erstrecken.

RANDBEDINGUNGEN

Die flache Geometrie einer OLED reduziert das Problem auf die Hemisphäre der Vorwärtsemission, welche des Weiteren eine Rotationssymmetrie bei Variation des Azimutwinkels $\varphi(0 \dots 2\pi)$ aufweist. Dadurch kann der Raumwinkel Ω allein durch den Zenitwinkel $\vartheta(0 \dots \pi/2)$ ausgedrückt werden. Für Strahl- bzw. Lichtstärke gilt demnach:

$$I_{e,v}(\Omega, \lambda) = 2\pi I_{e,v}(\vartheta, \lambda) \sin \vartheta \neq f(\varphi) . \quad (\text{A.8})$$

Als weitere Randbedingung gilt die zeitliche Konstanz der Photonenrate \dot{n}_γ des erzeugten Lichts und der Elektronenrate \dot{n}_e , also des Stroms durch die OLED im stationären Betrieb. Da in monochromen OLEDs nur eine Substanz Licht erzeugt, zeigen diese Bauteile verschiebungsfreie Emissionsspektren bei Variation des Stromes. Für zwei Spektren, d.h. die spektral aufgelöste Strahl- bzw. Lichtstärke, bei der Stromdichte j_a und j_b , gemessen im Raumwinkel Ω_k gilt entsprechend:

$$\frac{I_{e,v}(\Omega_k, \lambda, j_a)}{I_{e,v}(\Omega_k, \lambda, j_b)} \neq f(\lambda) . \quad (\text{A.9})$$

Diese Reduktion gilt allerdings nicht für weiße OLEDs, die aus mehreren verschiedenfarbigen Emissionsschichten bestehen. Durch eine veränderte Ladungsbalance bei Variation der Stromdichte verschiebt sich bei diesen Bau-

teilen die Rekombinationszone. Damit werden die Exzitonen anders auf die verschiedenen Emissionsschichten verteilt wodurch sich die Intensität der Einzelspektren ändert und demzufolge sich das weiße Gesamtspektrum verschiebt.

MESSUNG

Die Stromdichte j , die Spannung U und die Leuchtdichte $L_v^{\vartheta_0}$ in Vorwärtsrichtung liegen als Messreihe vor. Die aktive Fläche A der OLED ist ebenfalls bekannt. Weiterhin wird die spektral aufgelöste Strahldichte $L_e^{\vartheta_0}(\lambda)$ in Vorwärtsrichtung bei einem bestimmten Strom i aufgenommen, welche sich mit der bekannten OLED-Fläche nach Formel A.6 leicht in die spektral aufgelöste Strahlstärke $I_e^{\vartheta_0}(\lambda)$ bei $\vartheta = 0^\circ$ umrechnen lässt. Zusätzlich werden relative, spektral aufgelöste Messungen der Strahlstärke $I_e^{rel}(\vartheta, \lambda)$ unter verschiedenen Zenitwinkeln im Bereich von $\vartheta = 0^\circ \dots 90^\circ$ beim gleichen Strom i durchgeführt. Diese relativen Spektren werden danach auf das absolut gemessene Vorwärtsspektrum normiert, um die absolute Winkelabhängigkeit der Strahlstärke $I_e(\vartheta, \lambda)$ zu erhalten. Aus diesen Spektren können im Folgenden alle Effizienzgrößen am Strompunkt i berechnet werden.

STROMEFFIZIENZ

Da die Stromeffizienz η_c eine photometrische gerichtete Effizienzgröße ist, wird diese durch Integration der Lichtstärke in Vorwärtsrichtung über die Wellenlänge

$$\eta_c(j) = \frac{1}{jA} \int_{\lambda} I_v^{\vartheta_0}(\lambda) d\lambda = \frac{I_v^{\vartheta_0}}{jA} \quad (\text{A.10})$$

bestimmt. Da die Leuchtdichte $L_v^{\vartheta_0}$ in Vorwärtsrichtung als Messreihe in Abhängigkeit des Stromes bereits vorliegt, kann η_c sofort aus den Messwerten über

$$\underline{\underline{\eta_c(j) = \frac{L_v^{\vartheta_0}}{j} \left[\frac{\text{cd m}^2}{\text{m}^2 \text{A}} = \frac{\text{cd}}{\text{A}} \right]}} \quad (\text{A.11})$$

für alle Ströme berechnet werden.

LEISTUNGSEFFIZIENZ

Die Leistungseffizienz der OLED ist definiert als Quotient aus abgegebenem Lichtstrom Φ_v und der zugeführten elektrischen Leistung P

$$\eta_p(U, j) = \frac{\Phi_v}{P(U, j)} = \frac{\Phi_v}{UjA}, \quad (\text{A.12})$$

und ist somit eine integrierte photometrische Größe. Um den Lichtstrom zu erhalten, muss die Lichtstärke über die gesamte Vorwärtshemisphäre und alle Wellenlängen integriert werden. Aus Gleichung A.1 ergibt sich der differentielle Lichtstrom

$$d^2\Phi_v(\Omega, \lambda) = I_v(\Omega, \lambda)d\Omega d\lambda, \quad (\text{A.13})$$

und der integrierte Lichtstrom

$$\Phi_v = \iint_{\Omega \lambda} I_v(\Omega, \lambda)d\Omega d\lambda. \quad (\text{A.14})$$

Damit lässt sich die Leistungseffizienz nach Formel A.12 in Abhängigkeit der Lichtstärke ausdrücken, welche über die gesamte Vorwärtshemisphäre und alle Wellenlängen integriert wird:

$$\eta_p(U, j) = \frac{\Phi_v}{UjA} = \frac{1}{UjA} \iint_{\Omega \lambda} I_v(\Omega, \lambda)d\Omega d\lambda. \quad (\text{A.15})$$

Nach Auflösung des Raumwinkels Ω in Azimut- und Zenitwinkel φ, ϑ ergibt sich

$$\eta_p(U, j) = \frac{1}{UjA} \iiint_{\varphi \vartheta \lambda} I_v(\vartheta, \lambda) \sin \vartheta d\varphi d\vartheta d\lambda. \quad (\text{A.16})$$

An dieser Stelle kann die azimutale Rotationssymmetrie der Emission ausgenutzt werden, um das Integral über φ zu lösen:

$$\eta_p(U, j) = \frac{2\pi}{UjA} \iint_{\vartheta \lambda} I_v(\vartheta, \lambda) \sin \vartheta d\vartheta d\lambda. \quad (\text{A.17})$$

Da die Strahlstärke I_e gemessen wird, muss die Lichtstärke I_v mit Hilfe der Gleichung A.4 noch entsprechend ersetzt werden. Die Leistungseffizienz bei einer Stromdichte j und der Spannung U ergibt sich damit in allgemeiner Form aus

$$\eta_p(U, j) = \frac{2\pi K_m}{UjA} \iint_{\vartheta \lambda} I_e(\vartheta, \lambda)V(\lambda) \sin \vartheta d\vartheta d\lambda \quad \left[\frac{\text{lm W m}^2}{\text{W V A m}^2} = \frac{\text{lm}}{\text{W}} \right]. \quad (\text{A.18})$$

Gewöhnliche Bottom-Emission-OLEDs zeigen ein Lambertsches Abstrahlungsverhalten. Damit lässt sich die Zenitwinkelabhängigkeit der Lichtstärke eliminieren. Es gilt:

$$I_v(\vartheta, \lambda) = I_v^{\vartheta_0}(\lambda) \cos \vartheta . \quad (\text{A.19})$$

Nach Einsetzen in die Gleichung A.17 kann die Leistungseffizienz allein durch die Lichtstärke in Vorwärtsrichtung $I_v^{\vartheta_0}$ mit

$$\eta_p(U, j) = \frac{2\pi}{UjA} \iint_{\vartheta \lambda} I_v^{\vartheta_0}(\lambda) \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta d\lambda , \quad (\text{A.20})$$

$$\eta_p(U, j) = \frac{\pi}{UjA} \int_{\lambda} I_v^{\vartheta_0}(\lambda) d\lambda = \frac{\pi}{UjA} I_v^{\vartheta_0} \quad (\text{A.21})$$

ausgedrückt werden. Da die Leuchtdichte in Vorwärtsrichtung $L_v^{\vartheta_0}$ als Messreihe vorliegt, kann nach Umformung der Lichtstärke mit Gleichung A.2 die gesamte Funktion der Leistungseffizienz von Strom und Spannung direkt aus der Vorwärtsmessung bestimmt werden. Es gilt:

$$\underline{\underline{\eta_p(U, j) = \frac{\pi L_v^{\vartheta_0}}{Uj} \left[\frac{\text{lm W m}^2}{\text{W V A m}^2} = \frac{\text{lm}}{\text{W}} \right]}} . \quad (\text{A.22})$$

Weißer Top-Emission-OLEDs zeigen weder eine Lambertsche Abstrahlung, noch verschiebungsfreie Spektren bei Variation des Stromes. Die Leistungseffizienz solcher Bauteile lässt sich nur mit Formel A.18 an dem Strompunkt der winkelabhängigen Spektren bestimmen. Monochrome OLEDs mit Mikrokavitäten wie sie in dieser Arbeit vorgestellt werden zeigen ebenfalls keine Lambert-Verteilung, wodurch für η_p auch nur Gleichung A.18 angewandt werden kann. Diese OLEDs besitzen aber den Vorteil von verschiebungsfreien Spektren bei unterschiedlichen Strömen. Dieser Umstand kann ausgenutzt werden, um die gesamte Funktion der Leistungseffizienz von j und U zu berechnen. Mit der Lambertscher Näherung kann nach Gleichung A.22 zunächst eine ganze Messreihe der Leistungseffizienz η_p^{lamb} berechnet werden. Durch die Messung der Spektren unter verschiedenen Zenitwinkeln erhält man mit Formel A.18 die reale Leistungseffizienz η_p^{real} an einem Strompunkt. Die spektrale Winkelverteilung bleibt aufgrund der verschiebungsfreien Spektren bei Variation des Stromes ebenfalls in der Form konstant und ändert sich nur in der Intensität. Daraus folgt der gleiche funktionale Verlauf beider Leistungseffizienzen bzw. eine Linearskalierung zwischen Lambertscher und realer Effizienz mit einem Faktor k_p . Es gilt:

$$\eta_p^{\text{real}}(U, j, L_v^{\vartheta_0}) = f(\eta_p^{\text{lamb}}) = k_p \eta_p^{\text{lamb}}(U, j, L_v^{\vartheta_0}) . \quad (\text{A.23})$$

Der Skalierungsfaktor k_p wird an der Effizienzstelle i der gemessenen spektralen Winkelverteilung bestimmt

$$k_p = \frac{\eta_p^{\text{real}}(iU, i j, i L_v^{\vartheta_0})}{\eta_p^{\text{lamb}}(iU, i j, i L_v^{\vartheta_0})}, \quad (\text{A.24})$$

womit der gesamte funktionale Verlauf der realen Leistungseffizienz in Abhängigkeit von Strom und Spannung nach Formel A.23 berechnet werden kann.

QUANTENEFFIZIENZ

Der Formalismus zur Berechnung der externen Quanteneffizienz ist dem der Leistungseffizienz sehr ähnlich. Die Quanteneffizienz ist allerdings eine integrierte radiometrische Größe und ist definiert als Quotient der Rate der abgestrahlten Photonen \dot{n}_γ und der Rate der injizierten Elektronen \dot{n}_e :

$$\eta_q(j) = \frac{n_\gamma(t)}{n_e(j, t)} = \frac{\dot{n}_\gamma}{\dot{n}_e(j)}. \quad (\text{A.25})$$

Die Berechnung der Photonenrate erfolgt aus dem Strahlungsfluss Φ_e nach Gleichung A.7 über die Strahlungsenergie Q der Photonen. Mit Formel A.5 erhält man die Strahlstärke I_e in Abhängigkeit der Photonenrate

$$I_e(\Omega, \lambda) = \frac{d^2\Phi_e(\Omega, \lambda)}{d\Omega d\lambda} = \frac{d^2}{d\Omega d\lambda} \frac{hc}{\lambda} \dot{n}_\gamma(\Omega, \lambda), \quad (\text{A.26})$$

welche nach Umformung die Photonenrate in differentieller Form liefert:

$$d^2\dot{n}_\gamma(\Omega, \lambda) = \frac{\lambda}{hc} I_e(\Omega, \lambda) d\Omega d\lambda. \quad (\text{A.27})$$

Durch Integration der Strahlstärke I_e über alle Raumwinkel und Wellenlängen ergibt sich damit die Photonenrate. Die Elektronenrate dagegen lässt sich sehr leicht aus der gemessenen Stromdichte bestimmen. Es gilt:

$$\dot{n}_e(j) = \frac{jA}{e} \quad \dot{n}_\gamma = \frac{1}{hc} \iint_{\Omega \lambda} \lambda I_e(\Omega, \lambda) d\Omega d\lambda. \quad (\text{A.28})$$

Nach Einsetzen der Raten in Gleichung A.25 errechnet sich die Quanteneffizienz durch

$$\eta_q(j) = \frac{e}{jAhc} \iint_{\Omega \lambda} \lambda I_e(\Omega, \lambda) d\Omega d\lambda, \quad (\text{A.29})$$

bzw. nach Auflösung des Raumwinkels in Azimut- und Zenitwinkel durch

$$\eta_q(j) = \frac{e}{jAhc} \iiint_{\varphi \vartheta \lambda} \lambda I_e(\vartheta, \lambda) \sin \vartheta d\varphi d\vartheta d\lambda . \quad (\text{A.30})$$

Hier kann ebenfalls die azimutale Rotationsinvarianz der Emission ausgenutzt werden, womit sich die externe Quanteneffizienz in allgemeiner Form in Abhängigkeit der gemessenen Strahlstärke ergibt:

$$\eta_q(j) = \frac{2\pi e}{jAhc} \iint_{\vartheta \lambda} \lambda I_e(\vartheta, \lambda) \sin \vartheta d\vartheta d\lambda \quad \left[\frac{\text{A s s m W m}^2}{\text{A W s}^2 \text{m m}^2} = \frac{\%}{100} \right] . \quad (\text{A.31})$$

Aus einer Lambertschen Charakteristik, ausgedrückt durch die Kosinus-Funktion der Strahlstärke

$$I_e(\vartheta, \lambda) = I_e^{\vartheta_0}(\lambda) \cos \vartheta \quad (\text{A.32})$$

folgt nach Einsetzen in Gleichung A.31

$$\eta_q(j) = \frac{2\pi e}{jAhc} \iint_{\vartheta \lambda} \lambda I_e^{\vartheta_0}(\lambda) \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta d\lambda , \quad (\text{A.33})$$

womit sich die Quanteneffizienz ebenfalls allein durch Integration des mit der Wellenlänge gewichteten bekannten Vorwärtsspektrums $I_e^{\vartheta_0}$ errechnet. Es gilt:

$$\eta_q(j) = \frac{\pi e}{jAhc} \int_{\lambda} \lambda I_e^{\vartheta_0}(\lambda) d\lambda \quad \left[\frac{\text{A s s m W m}^2}{\text{A W s}^2 \text{m m}^2} = \frac{\%}{100} \right] . \quad (\text{A.34})$$

Bei verschiebungsfreien Spektren unter Stromvariation besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Strahlstärke I_e und der Leuchtdichte L_v beim Strom des gemessenen Spektrums. Da die Leuchtdichte als ganze Messreihe vorliegt, kann demnach die gesamte funktionale Abhängigkeit der Quanteneffizienz von der Stromdichte bestimmt werden.

Analog zum Algorithmus bei der Leistungseffizienz nach den Gleichungen A.23 und A.24 kann der funktionale Verlauf der Quanteneffizienz von monochromen OLEDs mit Mikrokavitäten bestimmt werden, welche keine Lambert-Charakteristik, aber verschiebungsfreie Spektren aufweisen. Zunächst wird ebenfalls die Lambertsche Quanteneffizienz η_q^{amb} als Messreihe aus Formel A.34 bestimmt, sowie die reale Quanteneffizienz η_q^{real} bei Strompunkt i der gemessenen winkelabhängigen Spektren nach Gleichung A.31 berechnet. Die Forminvari-

anz der Spektren bei verschiedenen Strömen ermöglicht die lineare Korrelation beider Effizienzen durch einen Skalierungsfaktor k_q

$$\eta_q^{\text{real}}(j, L_v^{\vartheta_0}) = f(\eta_q^{\text{lamb}}) = k_q \eta_q^{\text{lamb}}(j, L_v^{\vartheta_0}), \quad (\text{A.35})$$

welcher an der Effizienzstelle i der gemessenen spektralen Winkelverteilung mit

$$k_q = \frac{\eta_q^{\text{real}}(i, j, L_v^{\vartheta_0})}{\eta_q^{\text{lamb}}(i, j, L_v^{\vartheta_0})} \quad (\text{A.36})$$

berechnet werden kann.

A.2 EXTRAPOLATIONSMETHODEN DER DEGRADATION

In Kapitel 6.2 wurde bereits auf weitere Methoden neben der SED zur Extrapolation der Degradationsdaten hingewiesen, welche allerdings das physikalische Verhalten der Degradation eher schlecht beschreiben. Aufgrund ihrer vereinzelt Nutzung in der Literatur sollen dennoch diese Methoden samt ihren Defiziten hier vorgestellt und die Gültigkeit der SED-Methode weiter manifestiert werden.

LINEARE EXTRAPOLATION

Eine triviale Methode ist die lineare Extrapolation der letzten gemessenen Datenpunkte. Dabei wird jedoch die Lebensdauer generell bei weitem unterschätzt, da der intrinsischen, strominduzierten Degradation eben ein anderes physikalisches Verhalten (s. Kapitel 6.2) zu Grunde liegt. Abbildung A.1 zeigt die Ungültigkeit dieser Methode anhand der Daten einer roten OLED.

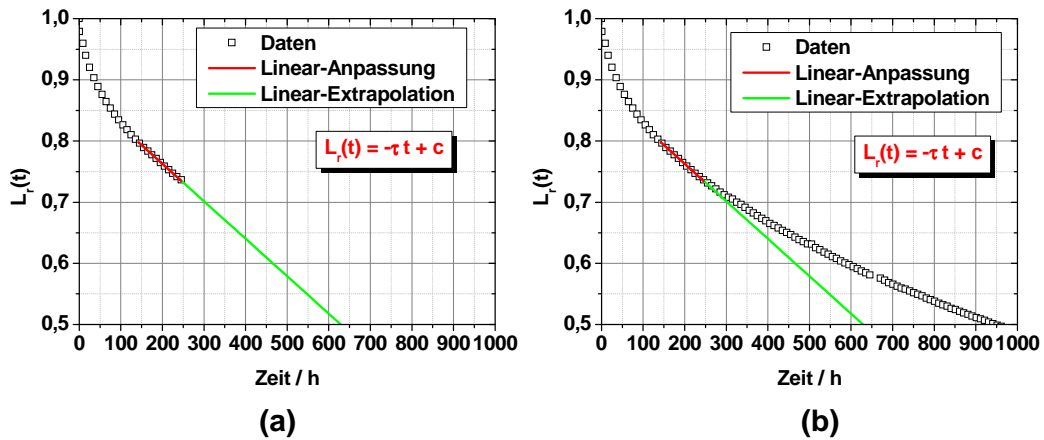


Abbildung A.1: Unterschätzung der Lebensdauer (b) bei linearer Anpassung der letzten Datenpunkte und linearer Extrapolation (a).

MED-EXTRAPOLATION

Da die Degradation einen exponentiellen Hintergrund besitzt, existiert die Methode der monoexponentiellen Extrapolation der letzten gemessenen Daten (MED). Wie in Kapitel 6.2 bereits erwähnt, beachtet allerdings diese Methode die Zeitabhängigkeit der Zerfallswahrscheinlichkeit der Emissionszentren nicht. Daraus ergibt sich folglich ebenfalls eine generelle Unterschätzung der Lebensdauer wie Abbildung A.2 verdeutlicht.

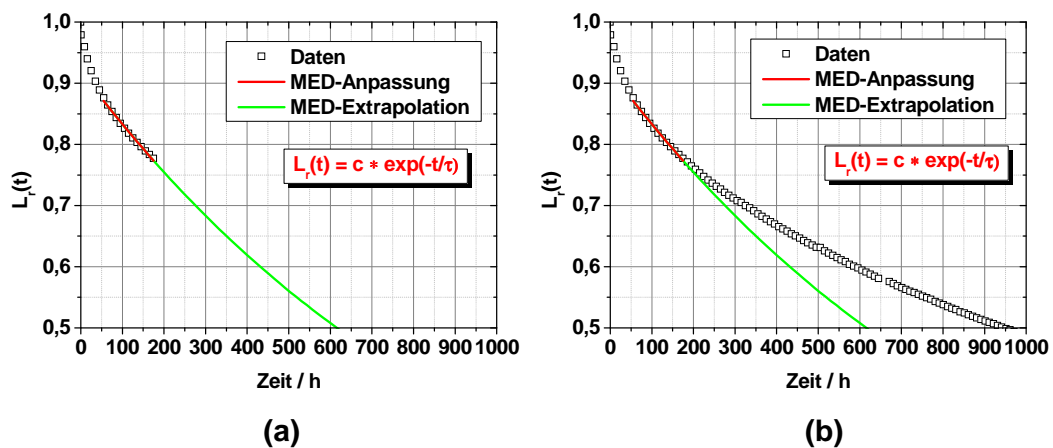


Abbildung A.2: Unterschätzung der Lebensdauer (b) bei monoexponentieller Anpassung der letzten Datenpunkte und der MED-Extrapolation (a).

SED-EXTRAPOLATION

Die derzeit am besten geeignet erscheinende Extrapolationsmethode stellt der SED-Ansatz dar, da mit dieser Funktion das gesamte physikalische Verhalten der strominduzierten Degradation berücksichtigt wird. Dieser Tatsache ermöglicht des Weiteren eine Anpassung über alle gemessenen Datenpunkte im Gegensatz zu vorangegangenen Ansätzen. Dies erhöht erheblich die statistische Sicherheit der gefundenen Parameter. Durch diese beiden Aspekte erlaubt die SED-Methode eine verlässliche Aussage über die voraussichtliche Lebensdauer der OLED, wie Abbildung A.3 zeigt.

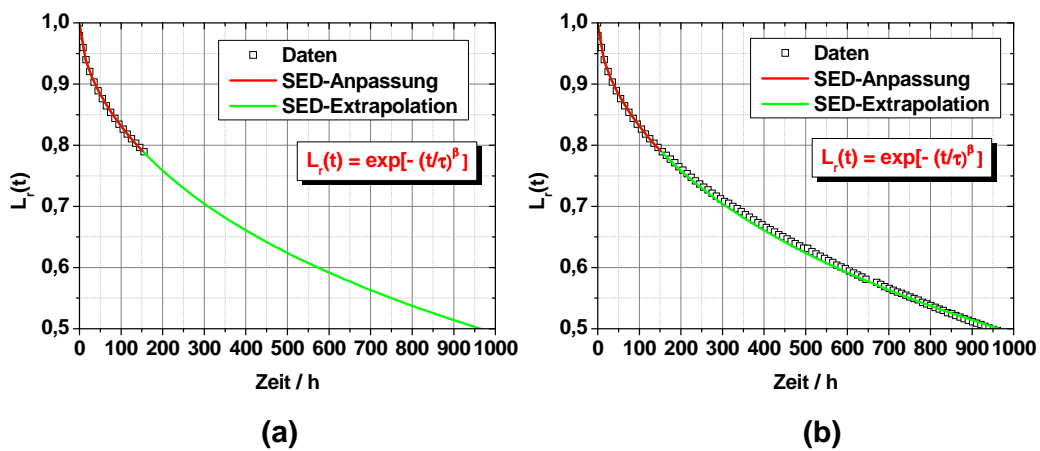


Abbildung A.3: Verlässliche Extrapolation der Degradation mit Hilfe einer SED-Anpassung der gesamten Daten (a) zur Bestimmung der Lebensdauer (b).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. Bertoldi and B. Atanasiu, “Electricity Consumption and Efficiency Trends in the Enlarged European Union”, *European Commission - Joint Research Centre, Institute for the Environment and Sustainability EUR 22753 EN*, pp. ISSN 1018–5593 (2007).
- [2] A. Bernanose, M. Comte, and P. Vouaux, “A New Method of Emission of Light by Certain Organic Compounds”, *J. Chim. Phys.* **50**, 64 (1953).
- [3] C. Tang and S. VanSlyke, “Organic Electroluminescent Diodes”, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 913 (1987).
- [4] J. Kido, K. Hongawa, K. Okuyama, and K. Nagai, “White Light-emitting Organic Electroluminescent Devices Using the Poly(N-vinylcarbazole) Emitter Layer Doped with Three Fluorescent Dyes”, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 815 (1994).
- [5] J. Bardsley, “International OLED technology roadmap”, *IEEE J. Select. Topics Quantum Electron.* **10**, 3 (2004).
- [6] M. Baldo, D. O’Brien, Y. You, S. Shoustikov, S. Sibley, M. Thompson, and S. Forrest, “Highly Efficient Phosphorescent Emission from Organic Electroluminescent Devices”, *Nature* **395**, 151 (1998).
- [7] J. Blochwitz, M. Pfeiffer, T. Fritz, and K. Leo, “Low voltage organic light emitting diodes featuring doped phthalocyanine as hole transport material”, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 729 (1998).
- [8] M. Pfeiffer, A. Beyer, T. Fritz, and K. Leo, “Controlled doping of phthalocyanine layers by cosublimation with acceptor molecules: A systematic Seebeck and conductivity study”, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3202 (1998).
- [9] X. Zhou, D. S. Qin, M. Pfeiffer, J. Blochwitz-Nimoth, A. Werner, J. Drechsel, B. Maennig, K. Leo, M. Bold, P. Erk, and H. Hartmann, “High-efficiency electrophosphorescent organic light-emitting diodes with double light-emitting layers”, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4070 (2002).

- [10] N. C. Greenham, R. H. Friend, and D. D. C. Bradley, "Angular Dependence of the Emission from a Conjugated Polymer Light-Emitting Diode: Implications for Efficiency Calculations", *Adv. Mater.* **6**, 491 (1994).
- [11] T. Yamasaki, K. Sumioka, and T. Tsutsui, "Organic light-emitting device with an ordered monolayer of silica microspheres as a scattering medium", *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1243 (2000).
- [12] P. E. Burrows, V. Bulovic, S. R. Forrest, L. S. Sapochak, D. M. McCarty, and M. E. Thompson, "Reliability and degradation of organic light emitting devices", *Appl. Phys. Lett.* **65**, 2922 (1994).
- [13] D. E. Loy, B. E. Koene, and M. E. Thompson, "Thermally stable hole-transporting materials based upon a fluorene core", *Adv. Funct. Mater.* **12**, 245 (2002).
- [14] S. R. Forrest, "Ultrathin Organic Films Grown by Organic Molecular Beam Deposition and Related Techniques", *Chem. Rev.* **97**, 1793 (1997).
- [15] S. Scholz, C. Corten, K. Walzer, D. Kuckling, and K. Leo, "Photochemical reactions in organic semiconductor thin films", *Org. Electron.* **8**, 709 (2007).
- [16] M. Pope and C. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, Oxford University Press, New York, 2nd ed. (1999).
- [17] M. Pfeiffer, *Controlled Doping of Organic Vacuum Deposited Dye Layers: Basics and Applications*. PhD thesis, TU Dresden (1999).
- [18] F. Gutmann and L. Lyons, *Organic Semiconductors*, Wiley, New York (1967).
- [19] H. Bässler, "Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors : a Monte Carlo Simulation Study", *Phys. Stat. Sol. B* **175**, 15 (1993).
- [20] P. Peumans, *Organic Thin-film Photodiodes*. PhD thesis, Princeton University (2004).
- [21] H. Haken and H. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie*, Springer, Berlin (1992).
- [22] M. Pfeiffer, S. Forrest, and R. Waser, *Nanoelectronics and Information Technology: Organic Light Emitting Diodes*, Wiley-VCH, Weinheim (2003).

- [23] M. Klessinger and J. Michl, *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*, VCH Publishers, New York (1995).
- [24] V. Arkhipov and H. Bässler, "A Model of Weak-Field Quasi-Equilibrium Hopping Transport in Disordered Materials", *Phil. Mag. Lett.* **67**, 343 (1993).
- [25] M. Lampert and P. Mark, *Current Injection in Solids*, Academic Press, New York (1970).
- [26] M. Pfeiffer, K. Leo, X. Zhou, J. Huang, M. Hofmann, A. Werner, and J. Blochwitz-Nimoth, "Doped organic semiconductors: Physics and application in light emitting diodes", *Org. Electron.* **4**, 89 (2003).
- [27] M. Pfeiffer, A. Beyer, B. Plönings, A. Nollau, T. Fritz, K. Leo, D. Schlettwein, S. Hiller, and D. Wöhrle, "Controlled p-doping of pigment layers by cosublimation: Basic mechanisms and implications for their use in organic photovoltaic cells", *Solar Energy Mater. and Solar Cells* **63**, 83 (2000).
- [28] W. Gao and A. Kahn, "Controlled p-doping of zinc phthalocyanine by coevaporation with tetrafluorotetracyanoquinodimethane: A direct and inverse photoemission study", *Appl. Phys. Lett.* **79**, 4040 (2001).
- [29] K. Walzer, B. Maennig, M. Pfeiffer, and K. Leo, "Highly Efficient Organic Devices Based on Electrically Doped Transport Layers", *Chem. Rev.* **107**, 1233 (2007).
- [30] J. Blochwitz, T. Fritz, M. Pfeiffer, K. Leo, D. M. Alloway, P. A. Lee, and N. R. Armstrong, "Interface Electronic Structure of Organic Semiconductors with Controlled Doping Levels", *Org. Electron.* **2**, 97 (2001).
- [31] B. Männig, M. Pfeiffer, A. Nollau, X. Zhou, and K. Leo, "Controlled p-type Doping of Polycrystalline and Amorphous Organic Layers: Self-consistent Description of Conductivity and Field-Effect Mobility by a Microscopic Percolation Model", *Phys. Rev. B* **64**, 195208 (2001).
- [32] B. Maennig, J. Drechsel, D. Gebeyehu, F. Kozlowski, A. Werner, F. Li, S. Grundmann, S. Sonntag, M. Koch, K. Leo, M. Pfeiffer, H. Hoppe, D. Meissner, N. Sariciftci, I. Riedel, V. Dyakonov, and J. Parisi, "Organic p-i-n solar cells", *Appl. Phys. A* **79**, 1 (2004).
- [33] F. Li, A. Werner, M. Pfeiffer, K. Leo, and X. Liu, "Leuco Crystal Violet as a Dopant for n-Doping of Organic Thin Films of Fullerene C⁶⁰", *J. Phys. Chem.* **108**, 17076 (2004).

- [34] A. Nollau, M. Pfeiffer, T. Fritz, and K. Leo, "Controlled n-type Doping of a Molecular Organic Semiconductor: Naphthalenetetracarboxylic dianhydride (NTCDA) Doped with bis(ethylenedithio)-tetrahydrofulvalene (BEDT-TTF)", *J. Appl. Phys.* **87**, 4340 (2000).
- [35] K. Harada, A. G. Werner, M. Pfeiffer, C. J. Bloom, C. M. Elliott, and K. Leo, "Organic Homojunction Diodes with a High Built-in Potential: Interpretation of the Current-Voltage Characteristics by a Generalized Einstein Relation", *Phys. Rev. Lett.* **94**, 036601 (2005).
- [36] T. Mori, H. Jujikawa, S. Tokito, and Y. Taga, "Electronic structure of 8-hydroxyquinoline aluminum/LiF/Al interface for organic electroluminescent device studied by ultraviolet photoelectron spectroscopy", *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2763 (1998).
- [37] J. Kido and T. Matsumoto, "Bright Organic Electroluminescent Devices Having a Metal-doped Electron-injecting Layer", *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2866 (1998).
- [38] M. Pfeiffer, *Organische Halbleiter (Vorlesungsscript 2006)*, IAPP, TU Dresden (2006).
- [39] R. Meerheim, K. Walzer, G. He, M. Pfeiffer, and K. Leo, "Highly efficient organic light emitting diodes (OLED) for displays and lighting", *Proc. SPIE* **6192**, 22 (2006).
- [40] A. Brown, K. Pichler, N. Greenham, D. Bradley, R. Friend, and A. Holmes, "Optical Spectroscopy of Triplet Excitons and Charged Excitations in Poly(p-phenylenevinylene) Light-emitting Diodes", *Chem. Phys. Lett.* **210**, 61 (1993).
- [41] D. Bradley, "Conjugated Polymer Electroluminescence", *Synth. Met.* **54**, 401 (1993).
- [42] M. Baldo, D. O'Brien, M. Thompson, and S. Forrest, "Excitonic Singlet-Triplet Ratio in a Semiconducting Organic Thin Film", *Phys. Rev. B* **60**, 14422 (1999).
- [43] M. Segal, M. Baldo, R. Holmes, S. Forrest, and Z. Soos, "Excitonic Singlet-Triplet Ratios in Molecular and Polymeric Organic Materials", *Phys. Rev. B* **68**, 075211 (2003).
- [44] C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, "Nearly 100% Internal Phosphorescence Efficiency in an Organic Light Emitting Device", *J. Appl. Phys.* **90**, 5048 (2001).

- [45] Y. Kawamura, K. Goushi, J. Brooks, J. J. Brown, H. Sasabe, and C. Adachi, "100% Phosphorescence Quantum Efficiency of Ir(III) Complexes in Organic Semiconductor Films", *Appl. Phys. Lett.* **86**, 071104 (2005).
- [46] M. Baldo, M. Thompson, and S. Forrest, "Phosphorescent Materials for Application to Organic Light Emitting Devices", *Pure Appl. Chem.* **71**, 2095 (1999).
- [47] C. Liao, M. Lee, C. Tsai, and C. Chen, "Highly efficient blue organic light-emitting devices incorporating a composite hole transport layer.", *Appl. Phys. Lett.* **86**, 203507 (2005).
- [48] K. Okumoto, H. Kanno, Y. Hamaa, H. Takahashi, and K. Shibata, "Green Fluorescent Organic Light-Emitting Device with External Quantum Efficiency of Nearly 10%", *Appl. Phys. Lett.* **89**, 063504 (2006).
- [49] M. Lu and J. Sturm, "Optimization of external coupling and light emission in organic light-emitting devices: modeling and experiment", *J. Appl. Phys.* **91**, 595 (2002).
- [50] B. Saleh and M. Teich, *Fundamentals of Photonics*, Wiley, New York (1991).
- [51] D. Delbeke, R. Bockstaele, P. Bienstman, R. Baets, and H. Benisty, "High-Efficiency Semiconductor Resonant-Cavity Light-Emitting Diodes: A Review", *IEEE J. Select. Topics Quantum Electron.* **8**, 189 (2002).
- [52] B. Ruhstaller, T. Beierlein, H. Riel, S. Karg, J. Scott, and W. Riess, "Simulating Electronic and Optical Processes in Multilayer Organic Light-Emitting Devices", *IEEE J. Select. Topics Quantum Electron.* **9**, 723 (2003).
- [53] B. Ruhstaller, *ETFOS*, Fluxim AG, Feusisberg, Switzerland (2007).
- [54] J. Leger, S. Carter, B. Ruhstaller, H. Nothofer, U. Scherf, H. Tillman, and H. Hörhold, "Thickness-dependent Changes in the Optical Properties of PPV- and PF-based Polymer Light Emitting Diodes", *Phys. Rev. B* **68**, 054209 (2003).
- [55] L. Smith, J. Wasey, and W. Barnes, "Light outcoupling efficiency of top-emitting organic light-emitting diodes", *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2986 (2004).
- [56] H. Aziz and Z. Popovic, "Degradation Phenomena in Small-Molecule Organic Light-Emitting Devices", *Chem. Mater.* **16**, 4522 (2004).

- [57] J. McElvain, H. Antoniadis, M. Hueschen, J. Miller, D. Roitman, J. Sheats, and R. Moon, "Formation and growth of black spots in organic light-emitting diodes", *J. Appl. Phys.* **80**, 6002 (1996).
- [58] Y. Liew, H. Aziz, N. Hu, H. Chan, G. Xu, and Z. Popovic, "Investigation of the sites of dark spots in organic light-emitting devices", *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2650 (2000).
- [59] H. Antoniadis, M. Hueschen, J. McElvain, J. Miller, R. Moon, D. Roitman, and J. Sheats, "Failure Modes in Organic Light Emitting Diodes", *Spe/Antec Proceedings* **724**, 1266 (1997).
- [60] Y. Kim, D. Choi, H. Lim, and C. Ha, "Accelerated pre-oxidation method for healing progressive electrical short in organic light-emitting devices", *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2200 (2003).
- [61] M. Schaer, F. Nuesch, D. Berner, W. Leo, and L. Zuppiroli, "Water vapor and oxygen degradation mechanisms in organic light emitting diodes", *Adv. Funct. Mater.* **11**, 116 (2001).
- [62] W. Wang, S. Lim, and S. Chua, "Bubble formation and growth in organic light-emitting diodes composed of a polymeric emitter and a calcium cathode", *J. Appl. Phys.* **91**, 5712 (2002).
- [63] L. Liao, J. He, X. Zhou, M. Lu, Z. Xiong, Z. Deng, X. Hou, and S. Lee, "Bubble formation in organic light-emitting diodes", *J. Appl. Phys.* **88**, 2386 (2000).
- [64] L. Ke, S. Chua, K. Zhang, and P. Chen, "Bubble formation due to electrical stress in organic light emitting devices", *Appl. Phys. Lett.* **80**, 171 (2002).
- [65] S. Tokito, H. Tanaka, K. Noda, A. Okada, and Y. Taga, "Temperature dependences of electroluminescent characteristics in the devices fabricated with novel triphenylamine derivatives", *IEEE Trans. Elec. Dev.* **44**, 1239 (1997).
- [66] Y. Shirota, K. Okumoto, and H. Inada, "Thermally stable organic light-emitting diodes using new families of hole-transporting amorphous molecular materials", *Synth. Met.* **111**, 387 (2000).
- [67] F. Steuber, J. Staudigel, M. Stössel, J. Simmerer, A. Winnacker, H. Spreitzer, F. Weissörtel, and J. Salbeck, "White Light Emission from Organic LEDs Utilizing Spiro Compounds with High-Temperature Stability", *Adv. Mater.* **12**, 130 (2000).

- [68] J. Drechsel, A. Petrich, M. Koch, S. Pfützner, R. Meerheim, S. Scholz, K. Walzer, M. Pfeiffer, and K. Leo, “Influence of Material Purification by Vacuum Sublimation on Organic Optoelectronic Device Performance”, *SID Digest Tech. Papers XXXVII*, 1692 (2006).
- [69] Y. Hirose, A. Kahn, V. Aristov, P. Soukiassian, V. Bulovic, and S. Forrest, “Chemistry and electronic properties of metal-organic semiconductor interfaces: Al, Ti, In, Sn, Ag, and Au on PTCDA”, *Phys. Rev. B* **54**, 13748 (1996).
- [70] D. Gray, *American Institute of Physics Handbook*, McGraw-Hill, New York (1982).
- [71] S. Watanabe, N. Ide, and J. Kido, “High-Efficiency Green Phosphorescent Organic Light-Emitting Devices with Chemically Doped Layers”, *Jap. J. Appl. Phys.* **46**, 1186 (2007).
- [72] K. Sugiyama, H. Ishii, Y. Ouchi, and K. Seki, “Dependence of indium–tin–oxide work function on surface cleaning method as studied by ultraviolet and x-ray photoemission spectroscopies”, *J. Appl. Phys.* **87**, 295 (2000).
- [73] J. Choi, E. Lee, S. Choi, H. Baik, K. Song, Y. Lim, and S. Lee, “Work function increase of indium–tin–oxide surfaces by atmospheric air plasma treatment with steady-state airflow”, *J. Vac. Sci. Tech.* **23**, 1479 (2005).
- [74] C. Wu, C. Wu, J. Sturm, and A. Kahn, “Surface modification of indium tin oxide by plasma treatment: An effective method to improve the efficiency, brightness, and reliability of organic light emitting devices”, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1348 (1997).
- [75] D. Milliron, I. Hill, C. Shen, A. Kahn, and J. Schwartz, “Surface oxidation activates indium tin oxide for hole injection”, *J. Appl. Phys.* **87**, 572 (2000).
- [76] X. Jiang, F. Wong, M. Fung, and S. Lee, “Aluminum-doped zinc oxide films as transparent conductive electrode for organic light-emitting devices”, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1875 (2003).
- [77] Y. Tomita, C. May, M. Törker, J. Amelung, M. Eritt, F. Löffler, C. Luber, K. Leo, K. Walzer, K. Fehse, and Q. Huang, “Large area p-i-n type OLEDs for lighting”, *SID Digest Tech. Papers XXXVIII*, 1030 (2007).
- [78] Q. Huang, *High efficiency top-emitting organic light-emitting diodes: Design and fabrication*. PhD thesis, TU Dresden (2007).

- [79] H. Vogel, *Gerthsen Physik*, Springer, Berlin, 20 ed. (1999).
- [80] H. Nanto, T. Minami, S. Orito, and S. Takata, “Electrical and optical properties of indium tin oxide thin films prepared on low-temperature substrates by rf magnetron sputtering under an applied external magnetic field”, *J. Appl. Phys.* **63**, 2711 (1988).
- [81] M. Chen, Z. Pei, C. Sun, J. Gong, R. Huang, and L. Wen, “ZAO: an attractive potential substitute for ITO in flat display panels”, *Mater. Sci. Eng. B* **85**, 212 (2001).
- [82] S. Olthof, “UPS-Messungen und Absorptionskanten-Bestimmung”, *persönliche Diskussion*, **IAPP**, TU Dresden (2007).
- [83] G. He, M. Pfeiffer, K. Leo, M. Hofmann, J. Birnstock, R. Pudzich, and J. Salbeck, “High-efficiency and low-voltage p-i-n electrophosphorescent organic light-emitting diodes with double-emission layers”, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3911 (2004).
- [84] W. Gao and A. Kahn, “Electronic structure and current injection in zinc phthalocyanine doped with tetrafluorotetracyanoquinodimethane: Interface versus bulk effects”, *Org. Electron.* **3**, 53 (2002).
- [85] S. Winter, “Photolumineszenz-Degradation blauer OLED Emitter”, Diploma thesis, TU Dresden (2007).
- [86] B. D’Andrade, S. Forrest, and A. Chwang, “Operational stability of electrophosphorescent devices containing p and n doped transport layers”, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3858 (2003).
- [87] P. Gemmern, V. Elsbergen, S. Grabowski, H. Boerner, H. Löbl, H. Becker, H. Kalisch, M. Heuken, and R. Jansen, “Influence of carrier conductivity and injection on efficiency and chromaticity in small-molecule white organic light-emitting diodes based on 4,4’-bis(2,2’-diphenylvinyl)-1,1’-spirobiphenyl and rubrene”, *J. Appl. Phys.* **100**, 123707 (2006).
- [88] M. Ikai, S. Tokito, Y. Sakamoto, T. Suzuki, and Y. Taga, “Highly efficient phosphorescence from organic light-emitting devices with an exciton-block layer”, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 156 (2001).
- [89] J. Jou, C. Wang, M. Wu, P. Chiang, H. Lin, H. Li, and R. Liu, “Efficient fluorescent white organic light-emitting diodes with blue-green host of di(4-fluorophenyl)amino-di(styryl)biphenyl”, *Org. Electron.* **8**, 29 (2007).

- [90] I. Hill, D. Milliron, J. Schwartz, and A. Kahn, "Organic semiconductor interfaces: electronic structure and transport properties", *Appl. Surf. Sci.* **166**, 354 (2000).
- [91] D. Tanaka, Y. Agata, T. Takeda, S. Watanabe, and J. Kido, "High Luminous Efficiency Blue Organic Light-Emitting Devices Using High Triplet Excited Energy Materials", *Jap. J. Appl. Phys.* **46**, 117 (2007).
- [92] J. Huang, T. Watanabe, K. Ueno, and Y. Yang, "Highly Efficient Red-Emission Polymer Phosphorescent Light-Emitting Diodes Based on Two Novel Tris(1-phenylisoquinolinato-C2,N)iridium(III) Derivatives", *Adv. Mater.* **19**, 739 (2007).
- [93] C. Adachi, R. Kwong, and S. Forrest, "Efficient electrophosphorescence using a doped ambipolar conductive molecular organic thin film", *Org. Electron.* **2**, 37 (2001).
- [94] J. Blochwitz, *Organic light-emitting diodes with doped charge transport layers*. PhD thesis, TU Dresden (2001).
- [95] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, and K. Seki, "Energy Level Alignment and Interfacial Electronic Structures at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces", *Adv. Mater.* **11**, 605 (1999).
- [96] J. Watts and J. Wolstenholme, *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*, Wiley (2003).
- [97] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy*, Springer, Berlin (2003).
- [98] S. Olthof, "Photoelectron Spectroscopy", *OSOL Workshop, IAPP*, TU Dresden (05. 2008).
- [99] H. Ishii and K. Seki, "Assumption of a Common Vacuum Level at the Interface", *IEEE Trans. Electron. Dev.* **44**, 1295 (1997).
- [100] L. Soltzberg, J. Slinker, S. Flores-Torres, D. Bernards, G. Malliaras, H. Abruna, J.-S. Kim, R. Friend, M. Kaplan, and V. Goldberg, "Identification of a Quenching Species in Ruthenium Tris-Bipyridine Electroluminescent Devices", *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 7761 (2006).
- [101] K. Tanaka, "The Origin of Macromolecule Ionization by Laser Irradiation", *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 3861 (2003).
- [102] M. Nielen, "MALDI TIME-OF-FLIGHT mass spectrometry of synthetic polymers", *Mass Spec. Rev.* **18**, 309 (1999).

- [103] S. Forrest, P. Burrows, Z. Shen, G. Gu, V. Bulovic, and M. E. Thompson, "The stacked OLED (SOLED): a new type of organic device for achieving high-resolution full-color displays", *Synth. Met.* **91**, 9 (1997).
- [104] C. Adachi, M. Baldo, S. Forrest, and M. Thompson, "High-efficiency organic electrophosphorescent devices with tris(2-phenylpyridine)iridium doped into electron-transporting materials", *Appl. Phys. Lett.* **77**, 904 (2000).
- [105] Q. Huang, R. Meerheim, K. Fehse, G. Schwartz, S. Reineke, K. Walzer, and K. Leo, "2nd Generation Organics: High Power Efficiency, Ultra Long Life, and Low-Cost OLED Devices", *SID Digest Tech. Papers XXXVIII*, 1282 (2007).
- [106] M. Baldo, S. Lamansky, P. Burrows, M. Thompson, and S. Forrest, "Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence", *Appl. Phys. Lett.* **75**, 4 (1999).
- [107] G. He, O. Schneider, D. Qin, X. Zhou, M. Pfeiffer, and K. Leo, "Very high-efficiency and low voltage phosphorescent organic light-emitting diodes based on a p-i-n junction", *J. Appl. Phys.* **95**, 5773 (2004).
- [108] O. Prache, "Active matrix molecular OLED microdisplays", *Displays* **22**, 49 (2001).
- [109] C. May, Y. Tomita, M. Toerker, M. Eritt, F. Loeffler, J. Amelung, and K. Leo, "In-line deposition of organic light-emitting devices for large area applications", *Thin Solid Films* **516**, 4609 (2008).
- [110] B. D'Andrade, R. Holmes, and S. Forrest, "Efficient Organic Electrophosphorescent White-Light-Emitting Device with a Triple Doped Emissive Layer", *Adv. Mater.* **16**, 624 (2004).
- [111] C. Adachi, M. Baldo, S. Forrest, S. Lamansky, M. Thompson, and R. Kwong, "High-efficiency red electrophosphorescence devices", *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1622 (2001).
- [112] J. Kavitha, S. Chang, Y. Chi, J. Yu, Y. Hu, P. Chou, S. Peng, G. Lee, Y. Tao, C. Chien, and A. Carty, "In Search of High-Performance Platinum(II) Phosphorescent Materials for the Fabrication of Red Electroluminescent Devices", *Adv. Funct. Mater.* **15**, 223 (2005).
- [113] C. Wu, Y. Lin, H. Chiang, T. Cho, C. Chen, K. Wong, Y. Liao, G. Lee, and S. Peng, "Highly bright blue organic light-emitting devices using spirobifluorene-cored conjugated compounds", *Appl. Phys. Lett.* **81**, 577 (2002).

- [114] D. Gebeyehu, K. Walzer, G. He, M. Pfeiffer, K. Leo, J. Brandt, A. Gerhard, P. Stöbel, and H. Vestweber, “Highly efficient deep-blue organic light-emitting diodes with doped transport layers”, *Synth. Met.* **148**, 205 (2005).
- [115] B. D’Andrade, M. Thompson, and S. Forrest, “Controlling Exciton Diffusion in Multilayer White Phosphorescent Organic Light Emitting Devices”, *Adv. Mater.* **14**, 147 (2002).
- [116] G. Schwartz, K. Fehse, M. Pfeiffer, K. Walzer, and K. Leo, “Highly efficient white organic light emitting diodes comprising an interlayer to separate fluorescent and phosphorescent regions”, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 083509 (2006).
- [117] S. Reineke, G. Schwartz, K. Walzer, and K. Leo, “Reduced efficiency roll-off in phosphorescent organic light emitting diodes by suppression of triplet-triplet annihilation”, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 123508 (2007).
- [118] G. Schwartz, M. Pfeiffer, S. Reineke, K. Walzer, and K. Leo, “Harvesting Triplet Excitons from Fluorescent Blue Emitters in White Organic Light-Emitting Diodes”, *Adv. Mater.* **19**, 3672 (2007).
- [119] M. Thompson, P. Burrows, and S. Forrest, “Electrophosphorescence in organic light emitting diodes”, *Curr. Opin. Solid State Mat. Sci.* **4**, 369 (1999).
- [120] J. Huang, M. Pfeiffer, A. Werner, J. Blochwitz, and K. Leo, “Low-voltage organic electroluminescent devices using pin structures”, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 139 (2002).
- [121] M. Pfeiffer, S. Forrest, K. Leo, and M. Thompson, “Electrophosphorescent p-i-n Organic Light-Emitting Devices for Very-High-Efficiency Flat-Panel Displays”, *Adv. Mater.* **14**, 1633 (2002).
- [122] J. Birnstock, M. Hofmann, S. Murano, M. Vehse, J. Blochwitz-Nimoth, Q. Huang, G. He, M. Pfeiffer, and K. Leo, “Novel OLEDs for Full Color Displays with Highest Power Efficiencies and Long Lifetime”, *SID Digest Tech. Papers* **36**, 40 (2005).
- [123] O. Jurchescu, J. Baas, and T. Palstra, “Effect of impurities on the mobility of single crystal pentacene”, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3061 (2004).
- [124] A. Mcghie, A. Garito, and A. Heeger, “A gradient sublimator for purification and crystal growth of organic donor and acceptor molecules”, *J. Cryst. Growth* **22**, 295 (1974).

- [125] S. Okada, K. Okinaka, H. Iwawaki, M. Furugori, M. Hashimoto, T. Mukaide, J. Kamatani, S. Igawa, A. Tsuboyama, T. Takiguchi, and K. Ueno, "Substituent effects of iridium complexes for highly efficient red OLEDs", *Dalton Trans.* , 1583 (2005).
- [126] D. Qin and Y. Tao, "Increased electrophosphorescent efficiency in organic light emitting diodes by using an exciton-collecting structure", *J. Appl. Phys.* **97**, 044505 (2005).
- [127] K. Harada, "Charge Mobility of Ir(piq)", *persönliche Diskussion*, **IAPP**, TU Dresden (2008).
- [128] K. Harada, *Organic p-i-n Homojunctions: Fundamentals and Applications*. PhD thesis, TU Dresden (2008).
- [129] R. Meerheim, B. Lüssem, and K. Leo, "Efficiency and Stability of p-i-n type organic light emitting devices for display and lighting applications", *Proc. IEEE* , submitted (2008).
- [130] R. Meerheim, S. Scholz, S. Olthof, G. Schwartz, S. Reineke, K. Walzer, and 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).
- [131] H. Becker, H. Vestweber, A. Gerhard, P. Stoessel, and R. Fortte, "Novel Host Materials for Efficient and Stable Phosphorescent OLED Devices", *SID Digest Tech. Papers XXXV*, 17.5L (2004).
- [132] J. Duan, P. Sun, and C. Cheng, "New iridium complexes as highly efficient orange-red emitters in organic light-emitting diodes", *Adv. Mater.* **15**, 224 (2003).
- [133] J. Kim, E. Nam, S. Y. Hong, B. Kim, S. M. Kim, S. Yoon, J. Suh, Y. Ha, and Y. Kim, "Study on electrical characteristics of organic electrophosphorescent devices based on new Ir complex", *Mater. Sci. Eng. C* **24**, 167 (2004).
- [134] S. Olthof, R. Meerheim, K. Walzer, and K. Leo, "Measuring the energy level alignment at all interfaces in a complete OLED", *DPG-Tagung, Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft SYSA* **1.3**, 3 (2008).
- [135] S. Olthof, R. Meerheim, and K. Leo, "Experimental determination of energy level alignment at all interfaces in a complete OLED structure", *ICEL-7 Conference, Book of Abstracts OR* **3b-4**, 55 (2008).

- [136] S. Olthof, R. Meerheim, and K. Leo, “Investigating the energy level alignment of the interfaces in a complete organic light emitting diode”, *Phys. Rev. B*, submitted (2009).
- [137] R. Meerheim, S. Scholz, G. Schwartz, S. Reineke, S. Olthof, K. Walzer, and K. Leo, “Efficiency and lifetime enhancement of phosphorescent organic devices”, *Proc. SPIE* **6999**, 699917 (2008).
- [138] B. Chin and C. Lee, “Confinement of Charge Carriers and Excitons in Electrophosphorescent Devices: Mechanism of Light Emission and Degradation”, *Adv. Mater.* **19**, 2061 (2007).
- [139] K. Meerholz and D. Müller, “Outsmarting Waveguide Losses in Thin-Film Light-Emitting Diodes”, *Adv. Funct. Mater.* **11**, 251 (2001).
- [140] K. Neyts, “Microcavity effects and the outcoupling of light in displays and lighting applications based on thin emitting films”, *Appl. Surf. Sci.* **244**, 517 (2005).
- [141] R. Meerheim, R. Nitsche, and K. Leo, “Enhanced outcoupled light emission from high-efficiency monochrome organic light emitting diodes employing microcavities”, *ICEL-7 Conference, Book of Abstracts OR 1b-2*, 27 (2008).
- [142] Y. Sun and S. Forrest, “Organic light emitting devices with enhanced outcoupling via microlenses fabricated by imprint lithography”, *J. Appl. Phys.* **100**, 073106 (2006).
- [143] A. Kitamura, S. Naka, H. Okada, and H. Onnagawa, “Improved Light Outcoupling in Organic Electroluminescent Devices with Random Dots”, *Jap. J. Appl. Phys.* **44**, 613 (2005).
- [144] T. Nakamura, N. Tsutsumi, N. Juni, and H. Fujii, “Improvement of coupling-out efficiency in organic electroluminescent devices by addition of a diffusive layerp”, *J. Appl. Phys.* **96**, 6016 (2004).
- [145] M. Agrawal, Y. Sun, S. Forrest, and P. Peumans, “Enhanced outcoupling from organic light-emitting diodes using aperiodic dielectric mirrors”, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 241112 (2007).
- [146] R. Meerheim, R. Nitsche, and K. Leo, “High-efficiency monochrome organic light emitting diodes employing enhanced microcavities”, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 043310 (2008).

- [147] X. Sun, W. Li, M. Xu, B. Chu, D. Bi, B. Li, Y. Hu, Z. Zhang, and Z. Hu, “High-efficiency red phosphorescent organic light-emitting diodes based on metal-microcavity structure”, *Solid State Electron.* **52**, 211 (2008).
- [148] H. Peng, X. Zhu, J. Sun, Z. Xie, S. Xie, M. Wong, and H. Kwok, “Efficient organic light-emitting diode using semitransparent silver as anode”, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 173505 (2005).
- [149] M. Berginski, B. Rech, J. Hüpkes, H. Stiebig, and M. Wuttig, “Design of ZnO:Al films with optimized surface texture for silicon thin-film solar cells”, *Proc. SPIE* **6197**, 61970Y (2006).
- [150] T. Fuhrmann, J. Salbeck, M. Müller-Wiegand, and E. Oesterschulze, “Nanoscale Patterning of organic/inorganic multilayers by spinodal deformation”, *Int. J. Nanoscience* **3**, 609 (2004).
- [151] M. Müller-Wiegand, G. Georgiev, E. Oesterschulze, T. Fuhrmann, and J. Salbeck, “Spinodal patterning in organic–inorganic hybrid layer systems”, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4940 (2002).
- [152] H. Peng, Y. Ho, X. Yu, and H. Kwok, “Enhanced coupling of light from organic light emitting diodes using nanoporous films”, *J. Appl. Phys.* **96**, 1649 (2004).
- [153] V. Bulovic, V. Khalfin, G. Gu, P. Burrows, D. Garbuzov, and S. Forrest, “Weak microcavity effects in organic light-emitting devices”, *Phys. Rev. B* **58**, 3730 (1998).
- [154] S. So, W. Choi, L. Leung, and K. Neyts, “Interference effects in bilayer organic light-emitting diodes”, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1939 (1999).
- [155] K. Neyts, P. D. Visschere, D. Fork, and G. Anderson, “Semitransparent metal or distributed Bragg reflector for wide-viewing-angle organic light-emitting-diode microcavities”, *J. Opt. Soc. Am. B* **17**, 114 (2000).
- [156] A. Dodabalapur, L. Rothberg, R. Jordan, T. Miller, R. Slusher, and J. Philips, “Physics and applications of organic microcavity light emitting diodes”, *J. Appl. Phys.* **80**, 6954 (1996).
- [157] A. Yariv, *Quantum Electronics*, Wiley, New York, 2nd ed. (1975).
- [158] E. Schubert, N. Hunt, M. Micovic, R. Malik, D. Sivco, A. Cho, and G. Zydzik, “Highly Efficient Light-Emitting Diodes with Microcavities”, *Science* **265**, 943 (1994).

- [159] R. Jordan, L. Rothberg, A. Dodabalapur, and R. Slusher, “Efficiency enhancement of microcavity organic light emitting diodes”, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1997 (1996).
- [160] H. Peng, X. Zhu, J. Sun, X. Yu, M. Wong, and H. Kwok, “Efficiency improvement of phosphorescent organic light-emitting diodes using semitransparent Ag as anode”, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 033509 (2006).
- [161] L. Yang, X. Chen, H. Xu, D. Ye, H. Tian, and S. Yin, “Surface modification of indium tin oxide anode with self-assembled monolayer modified Ag film for improved OLED device characteristics”, *Appl. Surf. Sci.* **254**, 5055 (2008).
- [162] www.fluxim.com (2008).
- [163] www.sim4tec.com (2008).
- [164] S. Madasamy, D. Pavicic, C. Rothe, S. Murano, J. Birnstock, J. Blochwitz-Nimoth, S. Mladenovski, K. Neyts, and M. Pfeiffer, “An overview about the use of electrical doping of charge carrier transport layers for OLEDs and further organic electronic applications”, *Proc. SPIE* **6999**, 69991E (2008).
- [165] C. Lin, T. Cho, C. Chang, and C. Wu, “Enhancing light outcoupling of organic light-emitting devices by locating emitters around the second antinode of the reflective metal electrode”, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 081114 (2006).
- [166] D. Koller, A. Hohenau, H. Ditlbacher, N. Galler, F. Aussenegg, A. Leitner, J. Krenn, S. Eder, S. Sax, and E. List, “Surface plasmon coupled electroluminescent emission”, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 103304 (2008).
- [167] C. Charton and M. Fahland, “Optical properties of thin Ag films deposited by magnetron sputtering”, *Surf. Coat. Technol.* **174**, 181 (2003).
- [168] I. Tanaka and S. Tokito, “Precise Measurement of External Quantum Efficiency of Organic Light-Emitting Devices”, *Jap. J. Appl. Phys.* **43**, 7733 (2004).
- [169] M. Furno, R. Nitsche, R. Meerheim, and K. Leo, “Optical Modelling of Small-Molecule Red and Green Organic Light Emitting Diodes”, *Proc. OSC*, P020403 (2008).
- [170] C. Mulder, K. Celebi, K. Milaninia, and M. Baldo, “Saturated and efficient blue phosphorescent organic light emitting devices with Lambertian angular emission”, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 211109 (2007).

- [171] S. Chen, T. Chu, J. Chen, C. Su, and C. Chen, “Stable inverted bottom-emitting organic electroluminescent devices with molecular doping and morphology improvement”, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 053518 (2006).
- [172] C. Charton and M. Fahland, “Growth of Ag films on PET deposited by magnetron sputtering”, *Vacuum* **68**, 65 (2003).
- [173] C. Adachi, K. Nagai, and N. Tamoto, “Molecular design of hole transport materials for obtaining high durability in organic electroluminescent diodes”, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 2679 (1995).
- [174] Y. Hamada, T. Sano, K. Shibata, and K. Kuroki, “Influence of the Emission Site on the Running Durability of Organic Electroluminescent Devices”, *Jap. J. Appl. Phys.* **34**, L824 (1995).
- [175] S. Lee, Z. Gao, and L. Hung, “Metal diffusion from electrodes in organic light-emitting diodes”, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1404 (1999).
- [176] L. Hung, L. Zheng, and M. Mason, “Anode modification in organic light-emitting diodes by low-frequency plasma polymerization of CHF₃”, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 673 (2001).
- [177] W. Hu, K. Manabe, T. Furukawa, and M. Matsumura, “Lowering of operational voltage of organic electroluminescent devices by coating indium-tin-oxide electrodes with a thin CuOx layer”, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2640 (2002).
- [178] H. Lin, S. Chen, G. Perng, and S. Chen, “Nanoscale surface electrical properties of indium–tin–oxide films for organic light emitting diodes investigated by conducting atomic force microscopy”, *J. Appl. Phys.* **89**, 3976 (2001).
- [179] M. Ishii, T. Mori, H. Fujikawa, S. Tokito, and Y. Taga, “Improvement of organic electroluminescent device performance by in situ plasma treatment of indium-tin-oxide surface”, *J. Lum.* **87-9**, 1165 (2000).
- [180] J. Shen, D. Wang, E. Langlois, W. Barrow, P. Green, C. Tang, and J. Shi, “Degradation mechanisms in organic light emitting diodes”, *Synth. Met.* **111**, 233 (2000).
- [181] M. Yahiro, D. Zou, and T. Tsutsui, “Recoverable degradation phenomena of quantum efficiency in organic EL devices”, *Synth. Met.* **111**, 245 (2000).

- [182] T. Tsujioka, Y. Hamada, and H. Takahashi, "Operating Current Mode Dependence of Luminescence Properties of Rubrene-doped Yellow Organic Light Emitting Diodes", *Jap. J. Appl. Phys.* **39**, 3463 (2000).
- [183] T. Marks, "Electrically Conductive Metallomacrocyclic Assemblies", *Science* **227**, 881 (1985).
- [184] M. Maitrot, G. Guillaud, B. Boudjema, J. Andre, and J. Simon, "Molecular Material Based Junctions: Formation of a Schottky Contact with Metallophthalocyanine Thin Films Doped by the Cosublimation Method", *J. Appl. Phys.* **60**, 2396 (1986).
- [185] R. Meerheim, K. Walzer, M. Pfeiffer, and K. Leo, "Ultrastable and efficient red organic light emitting diodes with doped transport layers", *Appl. Phys. Lett.* **89**, 061111 (2006).
- [186] P. Wellmann, M. Hofmann, O. Zeika, A. Werner, J. Birnstock, R. Meerheim, G. He, K. Walzer, M. Pfeiffer, and K. Leo, "High-efficiency p-i-n organic light-emitting diodes with long lifetime", *J. Soc. Inf. Disp.* **13**, 393 (2005).
- [187] D. Kondakov, J. Sandifer, C. Tang, and 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**, 1108 (2003).
- [188] D. Kondakov, "Direct observation of deep electron traps in aged organic light emitting diodes", *J. Appl. Phys.* **97**, 024503 (2005).
- [189] S. V. Slyke, C. Chen, and C. Tang, "Organic electroluminescent devices with improved stability", *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2160 (1996).
- [190] H. Vestweber and W. Rie, "Highly efficient and stable organic light-emitting diodes", *Synth. Met.* **91**, 181 (1997).
- [191] Y. Luo, H. Aziz, G. Xu, and Z. Popovic, "Similar roles of electrons and holes in luminescence degradation of organic light-emitting devices", *Chem. Mater.* **19**, 2079 (2007).
- [192] S. Scholz, K. Walzer, and K. Leo, "Analysis of Complete Organic Semiconductor Devices by Laser Desorption/Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry", *Adv. Funct. Mater.* **18**, 2541 (2008).
- [193] D. Kondakov, W. Lenhart, and W. Nichols, "Operational degradation of organic light-emitting diodes: Mechanism and identification of chemical products", *J. Appl. Phys.* **101**, 024512 (2007).

- [194] www.universaldisplay.com (2008).
- [195] M. Lee, C. Liao, C. Tsai, and C. Chen, "Highly Efficient, Deep-Blue Doped Organic Light-Emitting Devices", *Adv. Mater.* **17**, 2493 (2005).
- [196] S. Wen, M. Lee, and C. Chen, "Recent Development of Blue Fluorescent OLED Materials and Devices", *IEEE/OSA J. Disp. Tech.* **1**, 90 (2005).
- [197] www.novaled.com (2008).
- [198] A. Lääperi, I. Hyytiäinen, T. Mustonen, and S. Kallio, "OLED Lifetime Issues in Mobile Phone Industry", *SID Digest Tech. Papers* **38**, 1183 (2007).
- [199] S. Electronics, *Bildschirm-Demonstrator*, OLED World Summit, San Djego (2006).
- [200] M. Ishii and Y. Taga, "Influence of temperature and drive current on degradation mechanisms in organic light-emitting diodes", *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3430 (2002).
- [201] C. Fery, B. Racine, D. Vaufrey, H. Doyeux, and S. Cina, "Physical mechanism responsible for the stretched exponential decay behavior of aging organic light-emitting diodes", *Appl. Phys. Lett.* **87**, 213502 (2005).
- [202] B. Weon, S. Kim, and J. Lee, "Evolution of luminance by voltage in organic light-emitting diodes", *Appl. Phys. Lett.* **88**, 013503 (2006).
- [203] S. Scholz, R. Meerheim, K. Walzer, and K. Leo, "Chemical degradation mechanisms of organic semiconductor devices", *Proc. SPIE* **6999**, 69991B (2008).
- [204] S. Scholz, *Chemische Prozesse der OLED-Degradation*. PhD thesis, TU Dresden (2008).
- [205] A. Salem, "Fluorimetric determinations of nucleic acids using iron, osmium and samarium complexes of 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline", *Spectrochim. Acta Part A* **65**, 235 (2006).
- [206] M. Isaacs, A. Sykes, and S. Ronco, "Synthesis, characterization and photophysical properties of mixed ligand tris(polypyridyl)chromium(III) complexes, $[\text{Cr}(\text{phen})_2\text{L}]^{3+}$ ", *Inorg. Chim. Acta* **359**, 3847 (2006).
- [207] D. Kondakov, "Role of chemical reactions of arylamine hole transport materials in operational degradation of organic light-emitting diodes", *J. Appl. Phys.* **104**, 084520 (2008).

- [208] S. Scholz, R. Meerheim, B. Lüssem, and K. Leo, “Laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry: A predictive tool for the lifetime of organic light emitting devices”, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 043314 (2009).
- [209] S. Scholz, “Degradation organischer Materialien”, *persönliche Diskussion*, **IAPP**, TU Dresden (2008).
- [210] N. Seidler, “Lebensdauer von FIRpic OLEDs”, *persönliche Diskussion*, **IAPP**, TU Dresden (2008).

ABKÜRZUNGEN

AFM	Atomic Force Microscopy
CE	Current Efficiency
CIE	Commission Internationale de l'Éclairage
EBL	Electron Blocking Layer
EL	Elektrolumineszenz
EML	Emission Layer
ETL	Electron Transport Layer
EQE	External Quantum Efficiency
FWHM	Full Width at Half Maximum
HBL	Hole Blocking Layer
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HTL	Hole Transport Layer
IAPP	Institut für Angewandte Photophysik
ID	Interface Dipole
IP	Ionisationspotential
IQE	Internal Quantum Efficiency
ISC	Intersystem Crossing
ITL	Interlayer
LDI-TOF-MS	Laser Desorption/Ionization-Time Of Flight-Mass Spectrometry
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MED	Mono Exponential Decay
OLEDs	Organic Light-Emitting Diodes
PE	Power Efficiency
pin	Bauteil mit intrinsischer und n- bzw. p-dotierten Schichten
PL	Photolumineszenz
QE	Quantum Efficiency
RGB	Rot, Grün, Blaues Licht / Emitter
SED	Stretched Exponential Decay
TFT	Thin Film Transistor
TPA	Triplet-Polaron-Annihilation
TTA	Triplet-Triplet-Annihilation
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy

SUBSTANZEN

Ag	Silber
Al	Aluminium
Alq ₃	Tris-(8-hydroxyquinolin) aluminum
α-NPD	N,N'-Di(naphthalen-2-yl)-N,N'-diphenyl-benzidin
BAlq ₂	Bis-(2-methyl-8-chinolinolato)-(4-phenyl-phenolato)- Aluminium(III)
BCP	bathocuproin
BPhen	4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin
CBP	4,4'-bis(N-carbazolyl)biphenyl
CDBP	4,4'-Bis(9-carbazolyl)-2,2'-dimethyl-biphenyl
Cs	Cäsium
FIrpic	Iridium(III)bis[(4,6-di-fluorophenyl)-pyridinat- N,C2']picolinat
F ₄ -TCNQ	2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanochinodimethan
Ir(MDQ) ₂ (acac)	Iridium(III)bis(2-methyldibenzo- [f,h]chinoxalin)(acetylacetonat)
Ir(piq) ₃	Tris(1-phenylisochinolin) iridium(III)
Ir(ppy) ₃	Tris(2-phenylpyridin) iridium(III)
ITO	Indiumzinnoxid
LiF	Lithiumfluorid
MeO-TPD	N,N,N',N'-Tetrakis(4-methoxyphenyl)-benzidin
NDN1	Novald Dopant n-Type
NDP2	Novald Dopant p-Type
NET5	Novald Electron Transporter
NHT5	Novald Hole Transporter
Spiro-DPVBi	2,2',7,7'-Tetrakis(2,2-diphenylvinyl)spiro-9,9'-bifluoren
Spiro-TAD	2,2',7,7'-Tetrakis-(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren
TAZ	3-(4-biphenyl)-4-phenyl-5-tert-butylphenyl-1,2,4-triazol
TAPC	1,1-bis(4-di-p-tolylaminophenyl)cyclohexan
TCTA	4,4',4''-Tris(N-carbazol-9-yl)-triphenylamin
TPBI	2,2',2''-(1,3,5-Phenylen)tris(1-phenyl-1H-benzimidazol)
ZAO	Zinkaluminiumoxid
ZnPc	Zinkphthalocyanin

SYMBOLE

α	Polarisierbarkeit
A	OLED-Fläche
c	Vakuum-Lichtgeschwindigkeit
χ	Exziton-Spin-Faktor
δ^\pm	SED-Abweichungsfaktor
e	Elementarladung
ϵ_0	Permittivität
ϵ_r	relative Permittivität
γ	Faktor der Ladungsbalance
η_i	Interne Quanteneffizienz
η_{pl}	Photolumineszenzausbeute
η_r	Rekombinationseffizienz
η_q	Externe Quanteneffizienz
η_p	Leistungseffizienz
η_c	Stromeffizienz
φ	Azimutwinkel
Φ_e, Φ_v	Strahlungsfluss, Lichtstrom
h	Plancksches Wirkungsquantum
I	elektrischer Strom
I_e, I_v	Strahlstärke, Lichtstärke
j	Stromdichte
k_B	Boltzmann-Konstante
K_m	photometrisches Strahlungsäquivalent
λ	Wellenlänge
L_e, L_v	Strahldichte, Leuchtdichte
\dot{n}_c	Elektronenrate
\dot{n}_γ	Photonenrate
Ω	Raumwinkel
Q	Strahlungsenergie
T	Temperatur
T^\pm	Transientenfunktionen der SED-Abweichung
ϑ	Zenitwinkel
U	elektrische Spannung
$V(\lambda)$	physiologische Wichtungskurve
ξ	Auskopplungsfaktor

DANKSAGUNG

Ich bedanke mich bei Prof. K. Leo für die Ermöglichung der Promotion, die stetige Hilfsbereitschaft und die vielen Ratschläge. Weiterhin bedanke ich mich bei allen Mitgliedern der Organikgruppe für die zahlreichen und sehr wertvollen Diskussionen. Die ausgesprochen gute Arbeitsatmosphäre im Institut war eine der größten Motivationquellen, wofür ich allen Institutsmitgliedern danke.

Weiterer Dank gilt insbesondere:

- Dr. M. Pfeiffer und Dr. A. Werner für die Einführung in das Gebiet der organischen Optoelektronik.
- Dr. K. Walzer für die wertvollen Hinweise und die gute Organisation der OLED-Gruppe.
- Dr. G. Schwartz, Dipl. Ing. F. Lindner, Dr. K. Fehse, Dipl. Phys. S. Olthof, Dipl. Phys. S. Reineke, Dr. K. Schulze, Dr. S. Scholz und Dr. R. Nitsche für die hilfreichen Diskussionen, die wertvolle Unterstützung und für die gute Kooperation.
- Dr. J. Brandt (Novaled AG) für die Einarbeitung in die Institutslabore.
- Dipl. Phys. T. Romainczyk und Dipl. Phys. O. Schneider (Novaled AG) für den Aufbau und Betreuung des Lebensdaueremissionsplatzes und die Hilfe bei messtechnischen Problemlösungen.
- Prof. K. Meerholz (Universität Köln) und Prof. K. Leo für die Gutachten dieser Arbeit.
- Dr. G. Schwartz, Dr. B. Lüssem und Prof. K. Leo für die fachlichen Korrekturen der Dissertation.
- Dipl. Ing. Y. Kälberer für die sprachlichen Korrekturen der Dissertation.

VERSICHERUNG

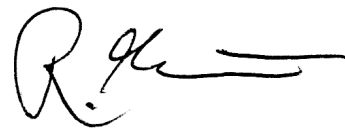
Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Diese Arbeit wurde am Institut für Angewandte Photophysik der Technischen Universität Dresden unter der wissenschaftlichen Betreuung von Prof. Dr. Karl Leo angefertigt.

Ich erkenne die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden vom 20. März 2000 an.

Dresden, den 2. April 2009

Rico Meerheim

A handwritten signature in black ink, consisting of a large, stylized 'R' followed by a series of connected loops and a horizontal line at the end.

THESEN

Den Fokus dieser Arbeit bildet die Untersuchung und die konzeptionelle Verbesserung der wichtigsten Eigenschaften organischer Leuchtdioden (OLED) – die Lebensdauer und die Quantenausbeute, welche sich durch die interne und externe Quanteneffizienz kategorisieren lässt. Es werden monochrome pin-Strukturen betrachtet, welche die Basis für Displays und weiße Multifarben-OLEDs darstellen.

Die Auswirkung der Ladungsbalance auf die interne Quanteneffizienz wird untersucht. Dabei finden Triplettemitter Verwendung, da diese aus spinstatistischen Gründen viermal effizienter als fluoreszente Substanzen sind. Für hohe Effizienzen ist die ambipolare Ladungs- und Exzitonenverteilung in der Emissionsschicht mit breiter und zentraler Rekombinationszone anzustreben. Dies wird durch einen energetisch barrierefreien Schichtaufbau über die Auswahl der Matrix-, Blocker- und Transportmaterialien bezüglich geeigneter Transportniveaus und Ladungsträgerbeweglichkeiten erreicht. Bei roten OLEDs wird durch den Austausch des Lochblockers mit geeignetem LUMO die Elektroneninjektion in die löcherleitende Emissionsschicht erhöht und dadurch die Ladungsbalance maximiert. Damit werden externe Quanteneffizienzen von 20 % erzielt, was dem Maximum der internen Quanteneffizienz von 100 % entspricht.

Des Weiteren werden neue Konzepte zur höheren Lichtauskopplung entwickelt. Aufgrund interner Totalreflexionen bleiben 80 % der Photonen in Organik- und Substratmoden gefangen was die externe Quanteneffizienz begrenzt. Eine deutliche Reduzierung dieser Moden wird bei OLEDs mit stärkeren Mikrokaavitäten durch ITO/Silber-Anoden festgestellt. Die energetische und räumliche Umverteilung der Photonen verringert Totalreflexionen womit die Auskopplung bzw. die externe Quanteneffizienz um den Faktor 1,5 erhöht wird. Für rote OLEDs werden dadurch Rekordwerte von 26 % externer Quanteneffizienz und einer Leistungseffizienz von 81 lm/W erzielt. Die auftretende winkelabhängige Farbverschiebung kann durch streuende Mikrolinsenfolien reduziert werden. Für verbesserte Auskopplung ohne Farbverschiebung werden Streukonzepte mit rauen Schichten getestet. Kristalline Schichten innerhalb der Organik beeinflussen allerdings den elektrischen Teil der OLED. Dies wird durch extrinsische Verlagerung der Streuschicht ausgeschlossen.

Weiterhin wird die intrinsische Degradation von OLEDs mit phosphoreszenten Iridium-Emittern untersucht. Als Hauptursache werden strominduzierte chemische Reaktionen zwischen Emittermolekülen und anderen umgebenden

Substanzen identifiziert. Die Akkumulation von Ladungsträgern und Exzitonen fördert diese Reaktionen. Als Zerstörungsmechanismus wird die Dissoziation der Iridium-Emitter mit folgender irreversibler Komplexbildung der Fragmente mit Umgebungsmaterialien wie dem Lochblocker festgestellt. Die OLED-Lebensdauer korreliert dabei doppelt-logarithmisch mit der Anzahl der Komplexe. Die chemische Reaktivität der Umgebungsmaterialien bestimmt die Stärke der Komplexbildung. Mit inerten Substanzen konnte bei roten OLEDs mit 10 Millionen Stunden bei Display-Helligkeit ein Weltrekord erzielt werden. Die geringe Degradation erfordert Extrapolationsmethoden. Es wird ein gestreckt exponentielles Verhalten der Helligkeitsabnahme beobachtet. Eine neue Fehleranalyse der Extrapolation ermöglicht die Angabe von Lebensdauer-Infima bei sehr stabilen OLEDs.