

**Flüssigprozessierte
organische
Tandem-Leuchtdioden**

STEFAN HÖFLE



Scientific
Publishing

Stefan Höfle

FLÜSSIGPROZESSIERTE ORGANISCHE
TANDEM-LEUCHTDIODEN

Flüssigprozessierte organische Tandem-Leuchtdioden

von
Stefan Höfle

Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik, 2014

Impressum



Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
KIT Scientific Publishing
Straße am Forum 2
D-76131 Karlsruhe

KIT Scientific Publishing is a registered trademark of Karlsruhe
Institute of Technology. Reprint using the book cover is not allowed.

www.ksp.kit.edu



*This document – excluding the cover – is licensed under the
Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 DE License
(CC BY-SA 3.0 DE): <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/de/>*



*The cover page is licensed under the Creative Commons
Attribution-No Derivatives 3.0 DE License (CC BY-ND 3.0 DE):
<http://creativecommons.org/licenses/by-nd/3.0/de/>*

Print on Demand 2015

ISBN 978-3-7315-0327-9
DOI 10.5445/KSP/1000045067

Flüssigprozessierte organische Tandem-Leuchtdioden

zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTOR-INGENIEURS

von der Fakultät für

Elektrotechnik und Informationstechnik

des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Ing. Stefan Höfle

geb. in Karlsruhe

Tag der mündlichen Prüfung:	18.12.2014
Hauptreferent:	Prof. Dr. rer. nat. Uli Lemmer
Korreferentin:	Prof. Dr.-Ing. Ellen Ivers-Tiffée

Zusammenfassung

Die Flüssigprozessierung oder das „Drucken“ von organischen Leuchtdioden (OLEDs) stellt eine potentiell kostengünstige Alternative zur thermischen Sublimation dar. Oftmals ist mit der Flüssigprozessierung die Herausforderung der Abscheidung homogener Schichten von organischen Molekülen sowie die Optimierung der Bauteilarchitekturen verbunden.

Eine effiziente Ladungsträgerinjektion ist für die Flüssigprozessierung eine noch weitgehend ungelöste Herausforderung. Die Herausforderungen liegen hier in der Entwicklung von Schichten, die sich einerseits durch eine hohe bzw. niedrige Austrittsarbeit auszeichnen und zum anderen unlöslich und stabil gegen die Lösemittel der folgenden Schichten sind.

Ein weit verbreiteter Kritikpunkt an flüssigprozessierten OLEDs sind die meist vergleichsweise geringen Lebensdauern, die häufig auf hohe Betriebsströme und die damit verbundene Degradation der organischen Materialien zurückzuführen sind. Aus der Herstellung von thermisch sublimierten OLEDs ist der Ansatz der Tandem-Architektur bekannt, welche es erlaubt die OLED bei gleicher Helligkeit aber bei niedrigeren Strömen zu betreiben.

Durch Hinzufügen eines elektrisch isolierenden Additives wird in dieser Arbeit ein universell einsetzbares Verfahren zur Unterdrückung der molekularen Aggregation und somit der Abscheidung homogener Schichten aus der Flüssigphase vorgestellt.

Zur vereinfachten Optimierung der Bauteile wird ein Verfahren zur Applikation von keilförmigen funktionalen Schichten weiterentwickelt. Dies lässt eine zeit- und materialeffiziente sowie eine schichtdickenabhängige Charakterisierung der Bauteile zu und gibt so Aufschluss über die optischen und elektronischen Prozesse innerhalb der OLED.

Die Herausforderung der Abscheidung von Injektionsschichten wurde durch die Konversion von Metalloxid-Präkursoren gelöst. Hierzu werden zum einen Metalloxide mit hoher (Molybdänoxid, Wolframoxid) als auch mit verhältnismäßig geringer Austrittsarbeit (Zinkoxid) verwendet. Um insbesondere die kathodenseitige Injektion zu optimieren, werden die Schichten durch Materialien mit hohem molekularem Dipolmoment modifiziert. Die so entwickelten Injektionsschichten werden anschließend nicht nur in OLEDs in invertierter und regulärer Bauteilarchitektur integriert, sondern vielmehr auch für den Bau aufwändiger Architekturen wie flüssigprozessierter, transparenter OLEDs oder auch flüssigprozessierter Tandem-OLEDs verwendet.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	i
Publikationen	vii
Betreute studentische Arbeiten	xi
1 Einführung	1
1.1 Motivation	5
1.2 Gliederung der Arbeit	6
2 Organische Halbleiter	9
2.1 Optische Eigenschaften organischer Halbleiter	11
2.2 Ladungstransport und Injektion	15
2.2.1 Ladungstransport	15
2.2.2 Injektion	16
2.3 Energietransfer	19
2.3.1 Förster-Energietransfer	20
2.3.2 Dexter-Energietransfer	21
2.3.3 Mathematische Beschreibung des Förster- und Dexter- Energietransfers	23
2.4 Materialklassen	23
2.4.1 Polymere	24
2.4.2 Niedermolekulare Verbindungen	25
3 Organische Leuchtdioden	27
3.1 Aufbau und Funktionsprinzip	27
3.1.1 Elektrode und Injektionsschichten	27
3.1.2 Transport- und Blockschichten	29
3.1.3 Emissionsschicht und Funktionsprinzip	31

3.2	Verlustmechanismen in OLEDs	33
3.2.1	Exzitonenauslöschung	33
3.2.2	Interne Quanteneffizienz	34
3.2.3	Auskoppeleffizienz	35
3.2.4	Externe Quanteneffizienz	38
3.3	Radiometrische, photometrische und optoelektronische Kenndaten	40
3.4	Farbort und Farbwiedergabe	44
3.5	Tandem-OLEDs	46
3.5.1	Erzeugung von Weißlicht	46
3.5.2	Ladungsträgergenerationsschichten	48
3.5.3	Aufbau und Funktionsprinzip	51
4	OLED-Präparation	55
4.1	Reinraumlabor	55
4.2	Aufschleudern	55
4.3	Horizontal-Dipping	56
4.4	Vakuumsublimation	58
4.5	Probengeometrie und Strukturierung	58
4.5.1	Standardsubstrat für OLEDs mit Indium-Zinn-Oxid Elektrode	59
4.5.2	Indium-Zinn-Oxid Elektrode für OLEDs mit keilförmigen Schichten	60
4.5.3	Design der vollständig flüssigprozessierten OLEDs	61
5	Charakterisierungstechniken	63
5.1	Mikroskopie	63
5.1.1	Lichtmikroskopie	63
5.1.2	Rasterelektronenmikroskopie	63
5.1.3	Raster-Transmissionselektronenmikroskopie	64
5.1.4	Focused Ion Beam	64
5.2	Energiedispersive Röntgenspektroskopie	65
5.3	Taktile Profilometrie	66
5.4	Rasterkraft- und Kelvin-Sonden Mikroskopie	67
5.5	Photoelektronenspektroskopie	68
5.5.1	Röntgenphotoelektronenspektroskopie	69
5.5.2	Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie	70
5.6	Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie	71
5.7	UV-Vis NIR Spektrophotometrie	72

5.8	Messung der optoelektronischen Kenndaten	73
5.8.1	OLED-Charakterisierungssystem	73
5.8.2	Ulbricht-Kugel	74
6	Unterdrückung der molekularen Aggregation in Emitterschichten	77
7	Schichtdicke-Gradienten zur Optimierung funktionaler Schichten	85
8	Flüssigprozessierte Ladungsträger-Injektionsschichten	95
8.1	MoO ₃ -Injektionsschichten für phosphoreszierende blaue OLEDs	95
8.2	Herstellung von WO ₃ Schichten unter Schutzgasatmosphäre bei Raumtemperatur	103
8.3	Modifizierte ZnO-Schichten zur Verbesserung der Elektroneninjektion	112
8.3.1	Stabilität der modifizierten ZnO-Schicht	117
9	Transparente OLEDs	121
9.1	Transparente Hybridelektroden	121
9.2	Vollständig flüssigprozessierte transparente OLEDs	125
10	Flüssigprozessierte Ladungsträger-Generationsschichten für Tandem-OLEDs	129
11	Tandem-OLEDs mit invertierter Architektur	141
11.1	Monochrom emittierende Tandem-OLEDs mit integrierter Lösemittelbarriere	141
11.2	Weißlichtemittierende Tandem-OLEDs	145
12	Zusammenfassung und Ausblick	151
	Abkürzungen	155
	Abbildungsverzeichnis	161
	Tabellenverzeichnis	175

Literaturverzeichnis	177
Danksagung	203

Publikationen

Publikationen in referierten Fachjournalen

- **S. Höfle**, T. Lutz, A. Egel, F. Nickel, S. W. Kettlitz, G. Gomard, U. Lemmer, A. Colsmann, „The influence of the emission layer thickness on the optoelectronic properties of solution processed organic light-emitting diodes“, *ACS Photonics*, **1**, 968-973 (2014).
- **S. Höfle**, A. Schienle, C. Bernhard, M. Bruns, U. Lemmer, A. Colsmann, „Solution processed, white emitting tandem organic light emitting diodes with inverted device architecture“, *Advanced Materials*, **26**, 5155–5159 (2014).
- **S. Höfle**, A. Schienle, M. Bruns, U. Lemmer, A. Colsmann, „Enhanced electron injection into inverted polymer light emitting diodes by combined solution processed zinc oxide/polyethylenimine interlayers“, *Advanced Materials*, **26**, 2750–2754 (2014).
- **S. Höfle**, M. Pfaff, H. Do, C. Bernhard, D. Gerthsen, U. Lemmer, A. Colsmann, „Suppressing molecular aggregation in solution processed small molecule organic light emitting diodes“, *Organic Electronics*, **15**, 337–341 (2014).
- **S. Höfle**, H. Do, E. Mankel, M. Pfaff, Z. Zhang, D. Bahro, T. Mayer, W. Jaegermann, D. Gerthsen, C. Feldmann, U. Lemmer, A. Colsmann, „Molybdenum oxide anode buffer layers for solution processed, blue phosphorescent small molecule organic light emitting diodes“, *Organic Electronics*, **14**, 1820-1824 (2013).
- **S. Höfle**, M. Bruns, S. Strässle, C. Feldmann, U. Lemmer, A. Colsmann, „Tungsten oxide buffer layers fabricated in an inert sol-gel process at room-temperature for blue organic light-emitting diodes“, *Advanced Materials*, **25**, 4113–4116 (2013).

- B. D. Lindner, Y. Zhang, **S. Höfle**, N. Berger, C. Teusch, M. Jesper, K. I. Hardcastle, X. Qian, U. Lemmer, A. Colsmann, U. H. F. Bunz, M. Hamburger, „N-Fused quinoxalines and benzoquinoxalines as attractive emitters for organic light emitting diodes“, *Journal of Materials Chemistry C*, **1**, 5718-5724 (2013).
- M. Porz, F. Paulus, **S. Höfle**, T. Lutz, U. Lemmer, A. Colsmann, U. H.F. Bunz, „TIPS-tetracene- and TIPS-pentacene-annulated poly(norbornadiene)s: Synthesis and properties“, *Macromolecular Rapid Communications*, **34**, 1611–1617 (2013).
- T. Bocksrocker, N. Hülsmann, C. Eschenbaum, A. Pargner, **S. Höfle**, F. Maier-Flaig, U. Lemmer, „Highly efficient fully flexible indium tin oxide free organic light emitting diodes fabricated directly on barrier-foil“, *Thin Solid Films*, **542**, 306–309 (2013).

Patentanmeldungen

- **S. Höfle**, A. Colsmann, M. Reinhard, U. Lemmer, „Vollständig flüssigphasenprozessierte Ladungsträgererzeugungsschichten“ (*DE 102 013 109 451.1*)
- C. Teusch, M. Hamburger, **S. Höfle**, A. Colsmann, K. Müllen, U. Lemmer, „Substituted Naphthyridines As Acceptor Molecules For Electronic Devices“ (*EP 131 785 01.6*)
- M. Kuhn, T. Peters, M. Hamburger, **S. Höfle**, J. Schinke, K. Müllen, A. Colsmann, U. Lemmer, „Konjugierte Polymere“ (*EP 140 005 93.5*)

Vorträge auf internationalen Konferenzen

- **S. Höfle**, A. Schienle, C. Bernhard, A. Colsmann, „All-solution processed Tandem OLEDs for White-Light Emission“ (eingeladen), *OSA The Optical Society: Light, Energy and the Environment Congress*, Canberra/Australien (2014).
- **S. Höfle**, A. Schienle, C. Bernhard, U. Lemmer, A. Colsmann, „Fully solution processed, white emitting tandem-OLEDs“ (eingeladen), *SPIE Optics and Photonics*, San Diego/USA (2014).

- T. Adermann, M. Kuhn, J. Schinke, R. Lovrincic, M. Alt, **S. Höfle**, N. Mechau, A. Colsmann, K. Muellen, W. Kowalsky, U. Lemmer, M. Hamburger, „Synthesis and performance of new polymers bearing thermally cleavable solubilizing groups for use in printable organic electronics“, *MRS Spring Meeting*, San Francisco/USA (2014).
- **S. Höfle**, A. Schienle, C. Bernhard, U. Lemmer, A. Colsmann, „Fully solution processed, white emitting tandem-OLEDs“, *SPIE Photonics Europe*, Brüssel/Belgien (2014).
- **S. Höfle**, U. Lemmer, A. Colsmann, „Advanced device architectures for solution processed organic light emitting diodes“ (eingeladen), *Seminar talk Nanyang Technological University*, Singapur (2014).
- U. Lemmer, F. Maier-Flaig, **S. Höfle**, B. Riedel, M. Gerken, A. Colsmann, „Printed hybrid systems for OLEDs“, *Nano meets Optics and Electronics*, Karlsruhe/Deutschland (2013).
- **S. Höfle**, U. Lemmer, A. Colsmann, „Solution processed, blue phosphorescent small molecule organic light emitting diodes comprising metal oxide buffer layers“ (eingeladen), *SPIE Optics and Photonics*, San Diego/USA (2013).
- **S. Höfle**, U. Lemmer, A. Colsmann, „Solution processed metal oxide buffer layers for blue phosphorescent small molecule organic light emitting diodes“, *6th international symposium on flexible organic electronics*, Thessaloniki/Griechenland (2013).
- **S. Höfle**, U. Lemmer, A. Colsmann, „Solution processable transition metal oxide buffer layers for efficient blue OLEDs“ (eingeladen), *MRS Spring Meeting*, San Francisco/USA (2013).
- T. H. Do, **S. Höfle**, D. Bahro, A. Colsmann, U. Lemmer, „Solution processed multi-layer OLEDs with low onset voltage“, *SPIE Optics and Photonics*, Brüssel/Belgien (2012).
- T. H. Do, **S. Höfle**, S. Schindler, A. Bott, M. Pfaff, A. Colsmann, U. Lemmer, „Fully solution processed multi layer OLEDs with low onset voltage“, *4th international symposium on flexible organic electronics*, Thessaloniki/Griechenland (2011).

Posterpräsentationen auf internationalen Konferenzen

- **S. Höfle**, U. Lemmer, A. Colsmann, „All-solution processed Tandem OLEDs for White-Light Emission“, *10th International Conference on Electroluminescence and Optoelectronic Devices*, Köln/Deutschland (2014).
- **S. Höfle**, „Solution processed metal oxide buffer layers for efficient charge carrier injection into organic light emitting diodes“, *KSOP Summer School*, Bad Herrenalb/Deutschland (2014).
- **S. Höfle**, U. Lemmer, A. Colsmann, „Solution processed metal oxide buffer layers for blue phosphorescent small molecule organic light emitting diodes“, *6th International symposium on technologies for polymer electronics*, Ilmenau/Deutschland (2014).
- **S. Höfle**, A. Schienle, C. Bernhard, U. Lemmer, A. Colsmann, „Fully solution processed multi-photon OLEDs for white-light emission“, *MRS Spring Meeting*, San Francisco/USA (2014).
- **S. Höfle**, U. Lemmer, A. Colsmann, „Solution processed metal oxide buffer layers for blue phosphorescent small molecule organic light emitting diodes“, *MRS Fall Meeting*, Boston/USA (2012).
- **S. Höfle**, „Solution processed metal oxide buffer layers for efficient charge carrier injection into organic light emitting diodes“, *Karlsruhe Days of Optics & Photonics*, Karlsruhe/Deutschland (2013).
- **S. Höfle**, M. Bruns, C. Feldmann, U. Lemmer, A. Colsmann, „Solution processed metal oxide buffer layers for an efficient charge carrier injection in organic light emitting diodes“, *Nano meets Optics and Electronics*, Karlsruhe/Deutschland (2013).
- **S. Höfle**, H. Do, A. Bott, A. Colsmann, U. Lemmer, „Functional layers for solution processed organic light emitting diodes“, *Nanomat*, Karlsruhe/Deutschland (2010).

Betreute studentische Arbeiten

- C. Bernhard, „Degradationsuntersuchungen an organischen Leuchtdioden“, *Masterarbeit*, Elektrotechnik und Informationstechnik (2015).
- P. Beu, „Monolithische Verschaltung von organischen Leuchtdioden“, *Bachelorarbeit*, Elektrotechnik und Informationstechnik (2014).
- C. Stamm, „Flüssigprozessierte Elektronen-Injektionsschichten für organische Leuchtdioden“, *Bachelorarbeit*, Elektrotechnik und Informationstechnik (2014).
- M. Kretz, „Phosphoreszierende Emissionsschichten zur Erzeugung von Weißlicht“, *Bachelorarbeit*, Elektrotechnik und Informationstechnik (2014).
- B. Sturm, „Elektroden für großflächige flüssigprozessierte organische Leuchtdioden“, *Bachelorarbeit*, Elektrotechnik und Informationstechnik (2014).
- M. Zhang, „Fully solution processed transparent organic light emitting diodes“, *Masterarbeit*, Optics & Photonics (2013).
- J. Dlugosch, „Herstellung von Multischicht-OLEDs unter Einsatz von löslichkeitsschaltbaren Polymeren“, *Bachelorarbeit*, Elektrotechnik und Informationstechnik (2013).
- A. Schienle, „Invertierte gestapelte organische Leuchtdioden zur Erzeugung von Weißlicht“, *Masterarbeit*, Elektrotechnik und Informationstechnik (2013).
- T. Lutz, „Optimierung der Dicke funktionaler Schichten in flüssigprozessierbaren organischen Leuchtdioden“, *Bachelorarbeit*, Elektrotechnik und Informationstechnik (2012).

- C. Bernhard, „Flüssigprozessierte, gestapelte organische Leuchtdioden zur Erzeugung von Weißlicht“, *Bachelorarbeit*, Elektrotechnik und Informationstechnik (2012).
- S. Strässle, „Flüssigprozessiertes Wolframoxid als Lochinjektionsschicht für organische Leuchtdioden“, *Bachelorarbeit*, Elektrotechnik und Informationstechnik (2012).

1 Einführung

Die ersten effizienten organischen Dünnschicht Leuchtdioden wurde durch Tang und VanSlyke im Jahre 1987 vorgestellt. Seit diesem Zeitpunkt ist die Entwicklung der Organic Light Emitting Diode (OLED) rasant vorangeschritten. Durch die Synthese immer effizienterer Materialien in Kombination mit der Entwicklung neuer Bauteilarchitekturen, haben die OLEDs 2004 den Einzug in den Displaysektor mit dem PDA (Personal Digital Assistant) Clie PEG-VZ90 (Sony) sowie 2007 mit dem ersten OLED-Fernseher XEL-1 (Sony) erfolgreich gemeistert (Abbildung 1.1). [1, 2] Während die damals hergestellten OLED-Displays mit immensen Kosten verbunden waren und sich daher nicht direkt durchsetzen konnten, sind aufgrund ihrer brillanten Farbwiedergabe und der sinkenden Materialkosten, OLED-Displays heute nicht mehr vom Markt wegzudenken. [3, 4]

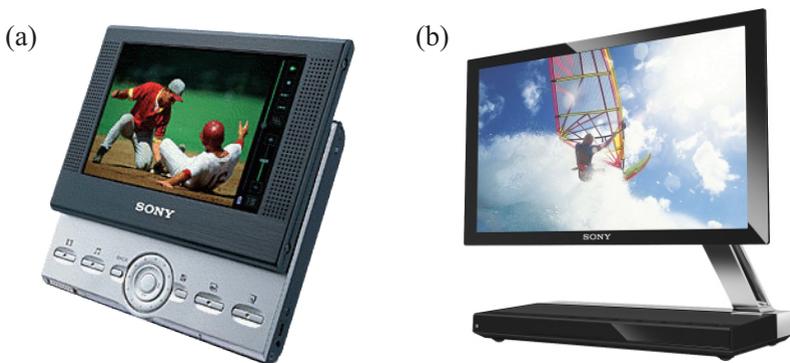


Abbildung 1.1: (a) 2004 wurde der PDA Clie PEG-VZ90 von Sony mit einem der ersten kommerziell erhältlichen OLED-Displays mit einer Größe von 3,8“ auf den Markt gebracht. (b) 2007 folgte -ebenfalls von Sony- der erste OLED-Fernseher XEL-1 mit einer Displaygröße von 11“. [1, 2]

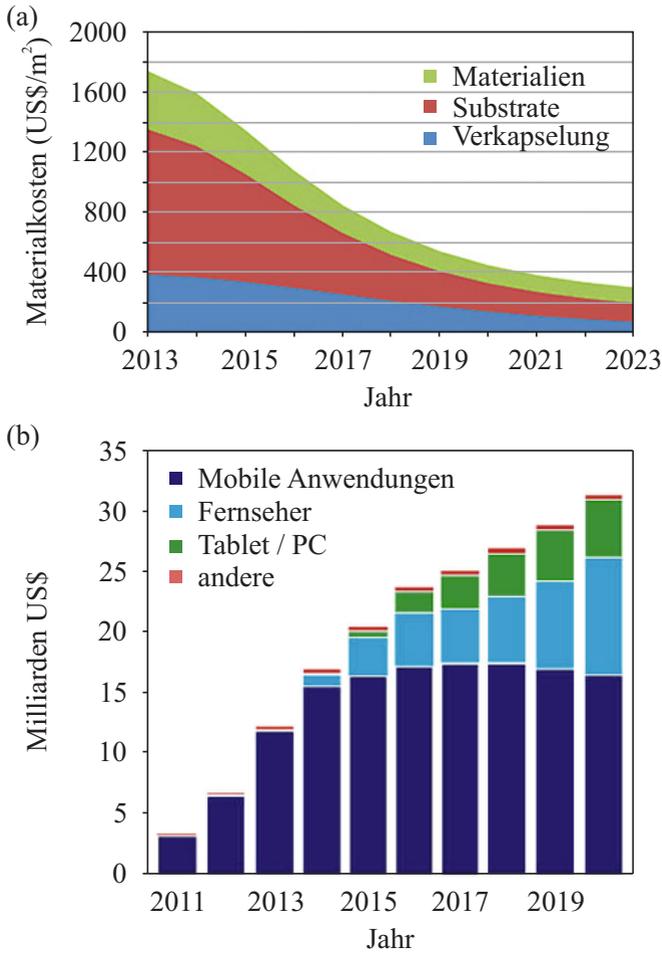


Abbildung 1.2: (a) In den kommenden Jahren lässt sich ein enormer Rückgang in den Materialkosten sowie (b) ein stark ansteigender Bedarf im Bereich der Fernseher und Tablet-Displays für OLEDs prognostizieren. [3, 4]

Gerade im Bereich der Smartphones werden heute OLED-Displays von nahezu allen namhaften Herstellern produziert und in deren Geräte integriert. Mit der Reduktion der Materialkosten wird der Einfluss auf den Markt in den kommenden Jahren weiter wachsen. Speziell im Bereich der Substrate wird ein deutlicher Rückgang der Kosten, wie in Abbildung 1.2 a veranschaulicht, erwartet. [3,4] Jüngst finden OLEDs daher auch Einzug in den Bereich der Fernseh-Bildschirme. Für Displays spielt vor allem die Eigenschaft der selbstleuchtenden Pixel eine große Rolle. Durch das Fehlen einer Hintergrundbeleuchtung und der Möglichkeit des selektiven An- und Ausschaltens einzelner Pixel ist der Kontrast sowie die Energieeffizienz gegenüber herkömmlichen LCDs deutlich erhöht. Hinzu kommt, dass in LCDs durch das einfache Schalten der Pixel die Reaktionszeit sehr hoch ist. Während sich der Betrachter bei LCDs mittig vor seinem Gerät befinden muss, um ein gutes Bild zu erhalten, sind Displays auf OLED-Basis nahezu unabhängig vom Blickwinkel. OLED-Displays zeichnen sich zudem durch eine sehr hohe Farbwiedergabe und somit durch ein brillantes Bild aus.

Speziell durch den von der Europäischen Kommission getroffenen Entschluss des Verbotes der ineffizienten Glühlampen bis Ende 2012 ist die Suche nach alternativen, effizienten Leuchtmitteln, weiter gefördert worden.

Durch Eingriffe in die Struktur des organischen Moleküls, ist es möglich die Emissionsfarbe zu beeinflussen, weshalb Emittermaterialien heutzutage bereits das komplette sichtbare Spektrum abdecken. Daher werden OLEDs, neben den heute bereits verfügbaren effizienten Leuchtstofflampen und Light Emitting Diode (LED)-Leuchtmitteln auch in der Allgemeinbeleuchtung als eine Technologie der Zukunft angesehen. In Hinblick auf die Entwicklung von Weißlicht emittierenden Leuchtmitteln kommen der OLED die relativ breiten Emissionsspektren der unterschiedlichen Emmitter zugute. So ist es möglich, nahezu jede Farbtemperatur einzustellen und trotzdem einen hohen Farbwiedergabeindex (CRI) zu gewährleisten. Zudem zeichnen sich OLEDs durch die Emission von diffusem Licht und durch ihre hervorragende Eigenschaft als Flächenstrahler aus.

OLEDs besitzen neben den bereits angeführten Eigenschaften diverse weitere Vorteile, welche der Technologie in Zukunft zum weiteren Durchbruch verhelfen könnten. Während zur Lichtauskopplung eine Elektrode zwingend transparent sein muss, so kann die zweite optional ebenfalls transparent realisiert werden, was wiederum in einer transparenten OLED resultiert (Abbildung 1.3 a) und somit z. B. eine potentiellen Fensterintegration ermöglicht. [5]

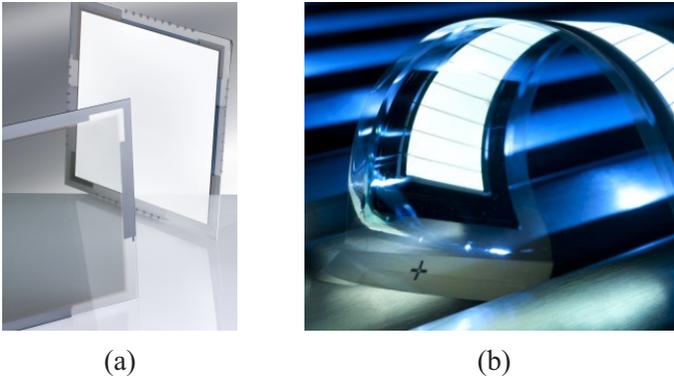


Abbildung 1.3: (a) Während eine transparente OLED im ausgeschalteten Zustand nahezu vollständig durchsichtig sein kann, zeigt sie im eingeschalteten Zustand eine homogen leuchtende Fläche, die je nach Helligkeit noch mehr oder weniger transparent ist. (b) Aufgrund der mechanischen Flexibilität der funktionalen Schichten, können OLEDs auf Kunststoff-Folien appliziert werden. [5,6]

Mit der sehr dünnen Bauteilarchitektur der OLED (wenige hundert Nanometer), ist eine gewisse mechanische Flexibilität verbunden, so sind beispielsweise gekrümmte beschichtete Flächen denkbar und bereits teilweise umgesetzt. Die Dicke des gesamten Bauteils ist im Wesentlichen durch das Trägersubstrat bestimmt. Prinzipiell lassen sich OLEDs auf sehr unterschiedliche Substrate applizieren, was es neben den bereits erwähnten gekrümmten Oberflächen zusätzlich ermöglicht, flexible Untergründe wie z. B. Tapeten oder Verpackungsmaterialien zu wählen (Abbildung 1.3 b). [6]

Gerade im Hinblick auf die letzten Beispiele müssen neben den eigentlichen Bauteilen auch die Applikationsverfahren weiter optimiert werden. Heutzutage werden OLEDs nahezu ausschließlich mittels thermischer Aufdampfprozesse hergestellt. Da diese Prozesse Vakuumkammern benötigen, sind die Substratgrößen letztlich durch die Größe der Rezipienten limitiert. Dies führt dazu, dass die Größe der Aufdampfanlage mit der maximal produzierbaren Größe der OLED einher geht.

Ein weiteres Problem der Aufdampfprozesse sind die verwendeten Schattenmasken, welche die exakte Strukturierung der aufgedampften Flächen gewährleisten

sollen. Während die Größe der Maske linear mit der Größe des Substrates skaliert, werden gerade im Displaysektor die Pixel immer kleiner, weshalb die Masken, um ungewollte Abschattungsprozesse zu vermeiden, immer dünner werden. Des Weiteren erhöht sich durch die immer höhere Auflösung der Displays die Pixeldichte und somit die Aussparungen auf der Aufdampfmaske. So stößt man heute bereits an die Grenzen der mechanischen Stabilität der Schattenmasken.

Eine alternative Technologie ist die Herstellung von OLEDs aus der Flüssigphase. Hierzu werden die Moleküle in Lösemitteln gelöst und mit unterschiedlichen Beschichtungs- und Druckverfahren auf die Substrate appliziert. Während sich die Beschichtungs- und Druckverfahren häufig durch extrem hohe Geschwindigkeiten und die potentielle Beschichtung großer Flächen auszeichnen, zeichnen sich speziell die Druckverfahren durch die Möglichkeit der strukturierten Applikation aus. So sollen z. B. große „Rolle zu Rolle“ Anlagen eingesetzt werden, um die Zukunftsvision der „Leuchtenden Tapete“ zu realisieren. Druckprozesse wurden schon erstmals eingesetzt zur strukturierten Beschichtung eines 56“ OLED-Fernsehers. [7]

1.1 Motivation

Neben vielen Vorteilen bringt die Flüssigprozessierung auch Nachteile mit sich. Im Gegensatz zur Vakuumsublimation ist es nicht ohne Weiteres möglich, jedes organische Molekül homogen auf ein Substrat zu applizieren. Beispielsweise neigen gerade hochreine, niedermolekulare Verbindungen in Anwesenheit von Lösemitteln zur Kristallisation. Des Weiteren kann im Gegensatz zur Vakuumsublimation die Schichtdicke der unterschiedlichen funktionalen Schichten nicht während der Abscheidung bestimmt werden, was einen enormen Aufwand der „Sample by Sample“ Herstellung mit anschließender Charakterisierung der Schichten mit sich bringt.

Neben den Herausforderungen bei der Herstellung bringt die Anwesenheit von Lösemittel eine Limitierung der Anzahl der funktionalen Schichten mit sich. So wird z. B. oft die bereits aufgebrauchte Schicht durch das Lösemittel der Folgeschicht an- bzw. abgelöst. Eine Orthogonalität der Lösemittel der einzelnen Materialien ist daher zwingend erforderlich. Dies wiederum schränkt das Spektrum der potentiell einsetzbaren Materialien drastisch ein. Speziell die Realisierung von Injektionsschichten aus der Flüssigphase stellt eine noch weitgehend ungelöste

Herausforderung dar. Während in der Flüssigprozessierung anodenseitig eine effiziente Injektion von Löchern meist nur durch instabile Polymere realisiert werden kann, ermöglicht die Vakuumprozessierung den Einsatz von Metalloxiden oder hochreiner p-dotierter organischer Moleküle. Kathodenseitig werden in der Vakuumprozessierung mit hoch reaktiven Materialien (z. B. Alkalimetallen) n-dotierte organische Moleküle für eine effiziente Elektroneninjektion eingesetzt, welche aufgrund ihrer Reaktivität für die Flüssigprozessierung weitgehend ungeeignet sind. All dies führt heute dazu, dass flüssigprozessierte OLEDs ihren thermisch sublimierten Konkurrenten in Effizienz und Stabilität deutlich unterlegen sind. An diesem Punkt soll die vorliegende Arbeit ansetzen.

1.2 Gliederung der Arbeit

Um die Flexibilität der OLED-Technologie in Kombination mit der kosteneffizienten Flüssigprozessierung nutzen und somit neue Wege im Display und „Licht-Design“ gehen zu können, werden in dieser Arbeit neben den für OLEDs notwendigen physikalischen Grundlagen der organischen Halbleiter (**Kapitel 2**) und den Funktionsprinzipien von OLEDs (**Kapitel 3**) sowie den nötigen Präparations- und Charakterisierungstechniken (**Kapitel 4** und **5**) verschiedene Verfahren zur Optimierung von OLEDs vorgestellt.

In **Kapitel 6** wird ein universeller Ansatz eingeführt, der es erlaubt, die Kristallisation niedermolekularer Verbindungen zu unterdrücken und so die Abscheidung aus der Flüssigphase zu ermöglichen.

Zeitgleich wurde ein in **Kapitel 7** vorgestelltes Applikationsverfahren für die einfache Optimierung der Dicken der funktionalen Schichten der OLED entwickelt und eingesetzt. Neben der Optimierung der Bauteileffizienz ermöglicht das Verfahren zudem die Bestimmung diverser von der Schichtdicke abhängiger Größen, welche Rückschlüsse auf die optischen und elektrischen Prozesse innerhalb des Bauteils zulassen.

Ein weiterer Schritt zur Optimierung von OLEDs ist eine effiziente Injektion von Ladungsträgern. **Kapitel 8** zeigt unterschiedliche flüssigprozessierte Metalloxidschichten, die eine effiziente anoden- und kathodenseitige Injektion von Ladungsträgern in die untersuchten OLEDs gewährleisten.

Die effiziente Injektion von Ladungsträgern ermöglicht zudem neue Bauteilarchitekturen. In **Kapitel 9** wird eine vollständig flüssigprozessierte transparente OLED hergestellt und charakterisiert. Die flüssigprozessierten Elektroden basieren hierzu auf hochleitfähigen Polymeren in Kombination mit einem Silbernetzwerk aus Nanodrähten und weisen speziell im sichtbaren Bereich eine extrem hohe Transparenz auf.

Ein Konzept, die Stabilität von OLEDs weiter zu verbessern, ist die Reduktion des Betriebsstroms. Eine Bauteilarchitektur die sich durch einen reduzierten Strom bei konstanter Leuchtdichte auszeichnet, ist die sogenannte, aus der Vakuumprozessierung bekannte, Tandem-Architektur. **Kapitel 10** zeigt einen Weg unter Einsatz der zuvor vorgestellten Injektionsschichten, diese Bauteilarchitektur aus der Flüssigphase zu realisieren.

Für eine weitere Erhöhung der Stabilität wird die Tandem-OLED in **Kapitel 11** in die als stabiler geltende und für die Industrie relevantere invertierte Architektur überführt. Für den Einsatz in der Allgemeinbeleuchtung kann in einem weiteren Schritt gezeigt werden, dass sich die Tandem-OLED durch Einsatz von Emissionsschichten mit unterschiedlicher Emissionsfarbe zur Generation von Weißlicht einsetzen lässt.

2 Organische Halbleiter

Die Entdeckung organischer Halbleiter geht bereits Jahrzehnte zurück. Während die ersten Beobachtungen von Elektrolumineszenz an organischen Einkristallen aus den 1960er Jahren dokumentiert sind, [8–11] konnten bereits 1970 Williams und Schadt die erste auf Anthrazenkrystallen basierende OLED mit einer Schichtdicke von ca. 2 mm realisieren. [12, 13] In der Zeit von 1970 bis 1980 ging der Trend weg von Einkristallen hin zu dünnen Schichten. [14–23] Erst als 1986/87 van Slyke und Tang die erste organische Solarzelle und Dünnsicht-OLED veröffentlichten, wurde dieser Technologie besonderes Interesse gewidmet. [24, 25] Im Gegensatz zu anorganischen bestehen organische Halbleiter im Wesentlichen aus Kohlenwasserstoffverbindungen mit einem konjugierten π -Elektronensystem, in welchem die Ladungsträger frei beweglich und so für die halbleitenden Eigenschaften verantwortlich sind.

Ein freies Kohlenstoffatom besitzt vier Valenzelektronen und weist im Grundzustand die Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 p_x^1 p_y^1 p_z^0$ auf. [26] Die vier Valenzelektronen können verschiedene Bindungen mit anderen Elementen ausbilden, wodurch sich ein breites Spektrum an unterschiedlichen Kohlenstoffverbindungen ergibt, was unter anderem die gezielte Veränderung der strukturellen, elektrischen oder auch optischen Eigenschaften von organischen Halbleitern ermöglicht. [27]

Für die Ausbildung eines konjugierten π -Doppelbindungssystems in organischen Halbleitern, ist eine sp^2 -Hybridisierung der Orbitale notwendig. Aus den s -, p_x - und p_y -Orbitalen entstehen dabei drei entartete sp^2 -Hybridorbitale, welche sich trigonal-planar unter einem Winkel von 120° anordnen und mit ihren Bindungspartnern eine zur Bindungsachse rotationssymmetrische, lokalisierte σ -Bindung eingehen. [28] Das nicht hybridisierte, senkrecht zur Hauptmolekülachse stehende p_z -Orbital, ist zu einer π -Bindung befähigt. [26]

Im Fall von Ethen, überlappt jeweils ein Hybridorbital zweier sp^2 -hybridisierter Kohlenstoffatome zu einer σ -Bindung (Abbildung 2.1 a). Die übrigen sp^2 -Hybridorbitale jedes Kohlenstoffatoms gehen mit Wasserstoffatomen eine σ -

Bindung ein. Die p_z -Orbitale der beteiligten Atome bilden ein senkrecht stehendes π -Molekülorbital aus, wodurch sich zwischen den beiden Kohlenstoffatomen in Ethen eine Doppelbindung ausbildet, bestehend aus einer σ - und einer π -Bindung.

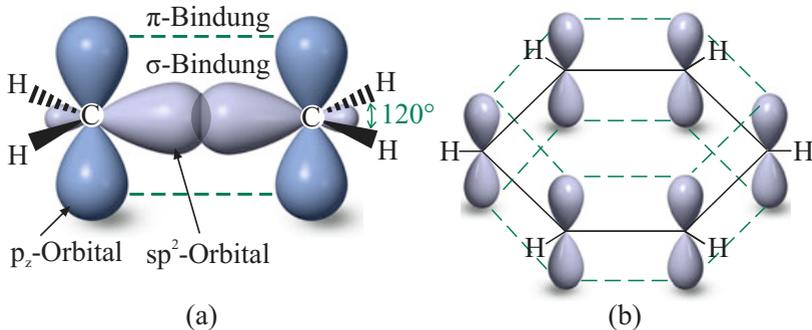


Abbildung 2.1: (a) Räumliche Anordnung der π - und σ -Bindungen sowie der sp^2 -Hybridorbitale und der p_z -Orbitale am Beispiel des Ethen-Moleküls. Das π -System erstreckt sich über beide Atome. (b) Veranschaulichung eines π -Elektronensystems anhand des Benzolrings. Die senkrecht stehenden π -Orbitale überlappen und bilden ein sich über das gesamte Molekül erstreckendes π -System, innerhalb dessen die Ladungsträger delocalisiert sind. [29]

Diese Prinzip lässt sich auch auf größere Moleküle wie etwa den Benzolring übertragen (Abbildung 2.1 b). Während die Form des Ringes durch die σ -Bindungen vorgeben ist, überlappen die senkrecht zur Ringebene stehenden π -Bindungen und erstrecken sich dabei über das gesamte Ringsystem. Die Elektronen des π -Systems sind dabei über den gesamten Ring delocalisiert.

In der Ansammlung der π -Orbitale, wird das energetisch höchste, bindende und besetzte π -Orbital als **Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO)** und das energetisch niedrigste, antibindende und unbesetzte π^* -Orbital als **Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO)** bezeichnet. Im nicht angeregten Zustand werden sich daher die Elektronen im energetisch günstigeren π -Orbital aufhalten. Durch Energiezufuhr kann ein Elektron vom π - in das π^* -Orbital angeregt werden.

Die Zustandssammlungen der HOMOs und LUMOs rücken im organischen Fall an die Stelle von Valenz- und Leitungsband. Der Bereich zwischen bindendem

und antibindendem π -Orbital kann nicht besetzt werden und wird daher ebenfalls in Analogie zu anorganischen Halbleitern als Bandlücke bezeichnet.

Die Größe der Bandlücke liegt typischerweise zwischen 1,5 und 3 eV. [30] So können zwar viele Beschreibungen kristalliner anorganischer Halbleiter angewendet werden, jedoch unterscheiden sich deren mikroskopische Eigenschaften fundamental von denen organischer Halbleiter.

2.1 Optische Eigenschaften organischer Halbleiter

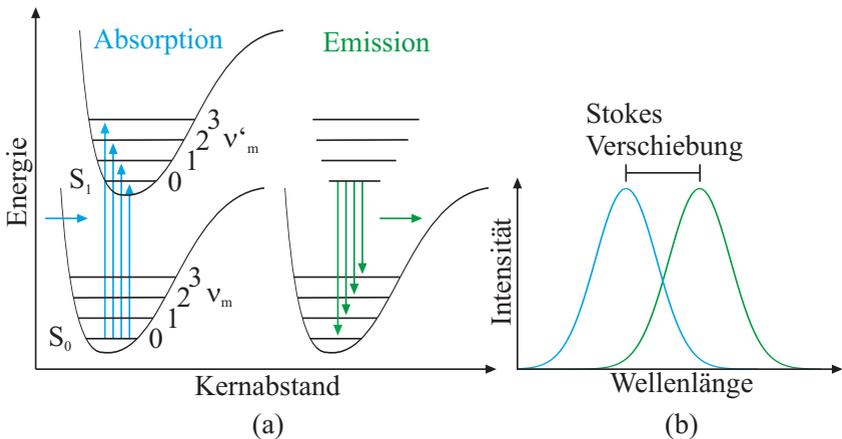


Abbildung 2.2: (a) Optische Übergänge aus dem Grundzustand (S_0) in einen höheren angeregten Zustand: Nach der Absorption relaxieren die Ladungsträger nichtstrahlend zurück in das tiefste Niveau des ersten angeregten Zustandes (S_1), aus welchem sie durch Emission eines Photons zurück in den Grundzustand übergehen können. (b) Aufgrund der Relaxation der Ladungsträger kommt es in organischen Halbleitern zu einer Verschiebung von Emissions- und Absorptionsspektrum, der sogenannten Stokes-Verschiebung.

Während sich anorganische Halbleiter meist durch verhältnismäßig schmale Absorptions- und Emissionsbanden auszeichnen, besitzen organische Halbleiter

vergleichsweise breite Banden, welche unter anderem auf vibronische Zustände (ν) zurückzuführen sind. [30–32]

Abbildung 2.2 a zeigt die Potentialkurvendarstellung des Singulett-Grundzustands (S_0) und des ersten angeregten Zustandes (S_1) sowie diverse vibronische Zustände. Zu beachten ist, dass die Minima beider Zustände aufgrund unterschiedlicher Gleichgewichtspositionen des Kerns zueinander leicht verschoben sind. Durch Einfall eines Photons mit ausreichend hoher Energie -also größer als die Bandlücke des Halbleiters- wird das Molekül in einen energetisch höheren Zustand angeregt. Aufgrund der hohen Geschwindigkeit des Absorptionsprozesses werden die Kernabstände währenddessen nahezu nicht beeinflusst, weshalb der wahrscheinlichste Übergang gemäß dem Franck-Condon-Prinzip vertikal stattfindet. Dieser Übergang ist deswegen am intensivsten, da sich hierbei die Vibrationswellenfunktionen beider Zustände am ähnlichsten sind, sich also größtmöglich überlappen.

Nach der Anregung relaxiert das Molekül nichtstrahlend zurück in den niedrigsten S_1 Zustand, von wo es nun unter Abgabe eines Photons in einen beliebigen S_0 -Zustand übergehen kann (Fluoreszenz). Die Energie des emittierten Lichts ist dabei geringer als die des absorbierten Lichts. Diese Gegebenheit resultiert daraus, dass die Moleküle, welche sich nach dem Absorptionsprozess auf beliebigen vibronischen Niveaus eines angeregten Zustands befinden, von dort zuerst bis zum niedrigsten vibronischen Niveau des ersten angeregten Zustands (S_1) nichtstrahlend relaxieren und erst von dort strahlend in den Grundzustand übergehen (S_0). Diese Verschiebung zwischen Absorptions- und Emissionsspektrum wird als Stokes-Verschiebung bezeichnet und ist in Abbildung 2.2 b illustriert.

Um die optischen Verluste in einer OLED gering zu halten, muss bei der Entwicklung von lichtemittierenden Materialien darauf geachtet werden, dass die Stokes-Verschiebung möglichst groß und damit der Überlapp zwischen Absorption und Emission gering ist.

Betrachtet man die Absorptions- und Emissionsprozesse in organischen Molekülen im Detail, so müssen neben dem Singulett- auch die Triplettzustände betrachtet werden. In Abhängigkeit ihres Spins, können zwei Elektronen einen Singulett- oder Triplettzustand einnehmen. In der Mehrzahl besitzen Moleküle eine gerade Anzahl an Elektronen, von denen im Grundzustand des Moleküls jeweils zwei Elektronen ein Molekülorbital paarweise besetzen und daher aufgrund des Pauli-Prinzips antiparallele Spins $s = 1/2$ und $s = -1/2$ besitzen. [33]

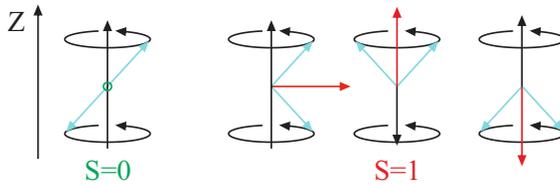


Abbildung 2.3: Vektorielle Darstellung der unterschiedlichen Spinkombinationen: Ist der Gesamtspin $S = 0$ spricht man von einem Singulett, die Multiplizität $M_S = 2S + 1$ ist dabei 1. Im Fall von $S = 1$ besitzt die Multiplizität den Wert 3 und ist damit ein Triplettzustand. Der Triplett- ist dem Singulettzustand gegenüber dreifach entartet und hat daher eine dreimal so große Bildungswahrscheinlichkeit.

Ist der Gesamtspin $S = 0$ spricht man von einem Singulettzustand. Die Multiplizität M_S , welche sich aus $2S + 1$ ergibt, nimmt den Wert 1 an. Im Fall einer Umkehr des Spins des am schwächsten gebundenen Elektrons, nimmt der Gesamtspin den Wert $S = 1$ und die Multiplizität den Wert 3 an, was für einen Triplettzustand steht. [34] Daraus resultieren letztlich die vier in Abbildung 2.3 gezeigten möglichen Spin-Kombinationen. Da der Triplettzustand dreifach entartet ist, ist die Wahrscheinlichkeit der Bildung eines Triplettexzitons in einer OLED dreimal höher als für einen Singulettzustand. [35]

Unter Berücksichtigung der Triplettzustände können die optischen Übergänge in organischen Halbleitern mittels des sogenannten Jablonski-Termschemas erläutert werden (Abbildung 2.4). [36] Analog zu Abbildung 2.2 a spalten sich auch hier die Singulett- (S_n) und die Triplettzustände (T_n) in vibronische Niveaus auf. Das Triplettniveau liegt dabei im Vergleich zum entsprechenden Singulettniveau energetisch etwas tiefer.

Durch die Absorption eines Photons (1) wird ein Molekül vom Grundzustand S_0 in einen energetisch höheren Zustand S_1 angeregt, von wo es nichtstrahlend auf das niedrigste Niveau von S_1 relaxiert (2). Von dort kann es nun durch Emission eines Photons in den Grundzustand übergehen (3). Bei der Interkombination (engl. intersystem crossing) geht der angeregte Singulettzustand durch eine Spin-Umkehr in einen Triplettzustand über (4), von wo aus das Molekül aufgrund der sogenannten Triplett-Triplett-Absorption in einen energetisch höher gelegenen Triplettzustand weiter angeregt werden kann. Rekombiniert das Molekül strahlend aus dem ersten angeregten Triplettzustand (T_1) in den Singulett-Grundzustand

(S_0), spricht man von Phosphoreszenz. Um einen strahlenden Übergang von T_1 nach S_0 zu gewährleisten, ist eine Spin-Umkehr vonnöten, welche ebenso wie die eigentliche Interkombination verboten ist, da sich die Multiplizität während eines elektronischen Übergangs nicht ändern darf. Diese Umkehr wird im Allgemeinen durch den Einbau von Atomen mit großer Kernladungszahl, wie etwa Iridium (77) oder Platin (78), in das organische Molekül ermöglicht, da durch eine hinreichend starke Spin-Bahn-Kopplung die Elektronenspins entkoppelt werden und so ein Übergang zwischen Singulett- und Triplettzuständen vollzogen werden kann. Aus diesem Grund lässt sich Phosphoreszenz im Vergleich zur spinerlaubten Fluoreszenz, deutlich länger beobachten. [37–39]

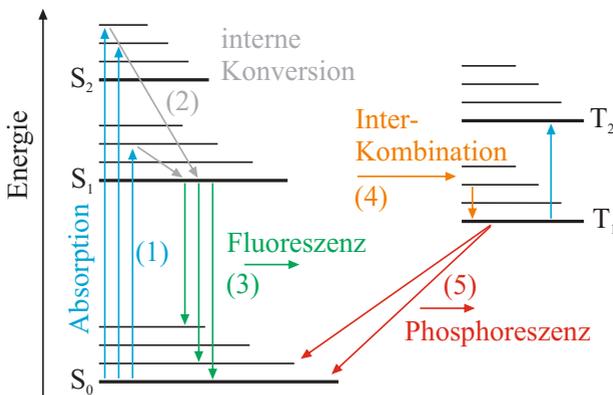


Abbildung 2.4: Das Jablonski-Diagramm beschreibt die photophysikalischen Prozesse in organischen Halbleitern: Neben der Fluoreszenz aus dem ersten angeregten Zustand (S_1) in den Grundzustand (S_0) wird hier zusätzlich die Interkombination und die damit verbundenen Phosphoreszenz aus dem Triplettzustand (T_1) in den Grundzustand berücksichtigt. [40]

2.2 Ladungstransport und Injektion

2.2.1 Ladungstransport

Organische und anorganische Halbleiter unterscheiden sich neben den optischen Eigenschaften vor allem auch in den mikroskopischen Ladungstransportmechanismen fundamental. Während Ladungsträger in kristallinen anorganischen Halbleitern innerhalb der Bänder aufgrund der Kristallperiodizität als frei beweglich angenommen werden können, [41] sind die Beweglichkeiten in amorphen organischen Festkörpern aufgrund des Fehlens dieser kristallinen Struktur etliche Größenordnungen kleiner. Die extreme Lokalisierung der Elektronenzustände auf das HOMO und LUMO führt dazu, dass sich die Ladungsträger zwar innerhalb eines Moleküls frei mit Beweglichkeiten von $\mu = 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bewegen können, jedoch nicht zwischen den Molekülen. [42, 43] Gemäß Abbildung 2.5 kann der intermolekulare Ladungstransport nur durch unabhängige, thermisch aktivierte Sprünge der Elektronen zwischen den einzelnen lokalisierten Zuständen erfolgen. [30, 44, 45]

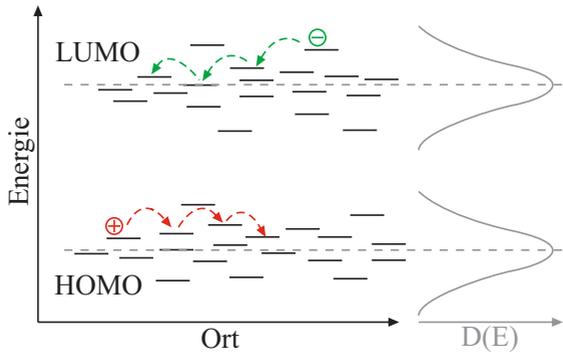


Abbildung 2.5: HOMO und LUMO lassen sich durch eine Vielzahl gaußverteilter Zustände beschreiben. Um einen Ladungstransport zu gewährleisten, müssen die Elektronen und Löcher die Barrieren zwischen den Zuständen durch thermisch aktivierte Sprünge überwinden.

Dieser Transportmechanismus wird als Hoppingtransport bezeichnet. Die einzelnen Energiezustände, die sich aus LUMO und HOMO ergeben, lassen sich als

gaußverteilt um ein Maximum beschreiben. [31, 46] Nach dem Bässler-Modell lässt sich der Hoppingtransport gemäß Gleichung 2.1 modellieren. [46]

$$\mu = \mu_0 \cdot \exp\left(-\frac{2\bar{\sigma}}{kT}\right)^2 \quad (2.1)$$

Demzufolge ist die Beweglichkeit abhängig von der Beweglichkeit in einem geordneten Halbleiter μ_0 , der Verteilungsbreite der Zustandsdichten $\bar{\sigma}$, sowie der Boltzmannkonstanten k und der Temperatur T .

Durch Zufuhr von thermischer Energie, kann der Ladungstransport zwar verbessert werden, letztlich bleibt der Hoppingprozess jedoch der limitierende Faktor für die Beweglichkeiten in organischen Halbleitern. Neben dem Hoppingprozess wird, aufgrund der amorphen Struktur, der Ladungstransport zusätzlich von Fallenzuständen negativ beeinflusst. Typische Beweglichkeiten organischer Halbleiter sind daher oftmals geringer als $< 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. [47–49] Im Vergleich dazu weisen anorganische Halbleiter wie Silizium oder Germanium Mobilitäten von $1450 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ respektive $3900 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ auf. [50, 51]

2.2.2 Injektion

Abbildung 2.6 a zeigt die Energieniveaus eines Halbleiters zwischen zwei Elektroden mit unterschiedlicher Austrittsarbeit. Bringt man den Halbleiter mit den Elektroden in Kontakt (Abbildung 2.6 b), so gleicht sich die Fermienergie über das gesamte Bauelement an und es baut sich ein Kontaktpotential auf. Diese Diffusionsspannung (U_{bi} ; engl. Built-In-Voltage) kann in erster Näherung als die Differenz der Austrittsarbeiten $U_{\text{bi}} = (\Phi_{\text{A,A}} - \Phi_{\text{A,K}})/e$ beschrieben werden, wobei $\Phi_{\text{A,A}}$ die Austrittsarbeit der Anode und $\Phi_{\text{A,K}}$ die Austrittsarbeit der Kathode repräsentiert.

Zur Injektion von Ladungsträgern in das Bauelement muss die Diffusionsspannung überwunden werden. Kompensiert man diese Spannung durch eine extern angelegte Spannung mit $U = U_{\text{bi}}$, liegt im Innern des Bauteils netto kein elektrisches Feld mehr vor, man spricht vom sogenannten Flachbandfall (Abbildung 2.6 c). Wird die externe Spannung auf $U > U_{\text{bi}}$ erhöht, so können die Elektronen in das LUMO und die Löcher in das HOMO des Halbleiters injiziert werden (Abbildung 2.6 d).

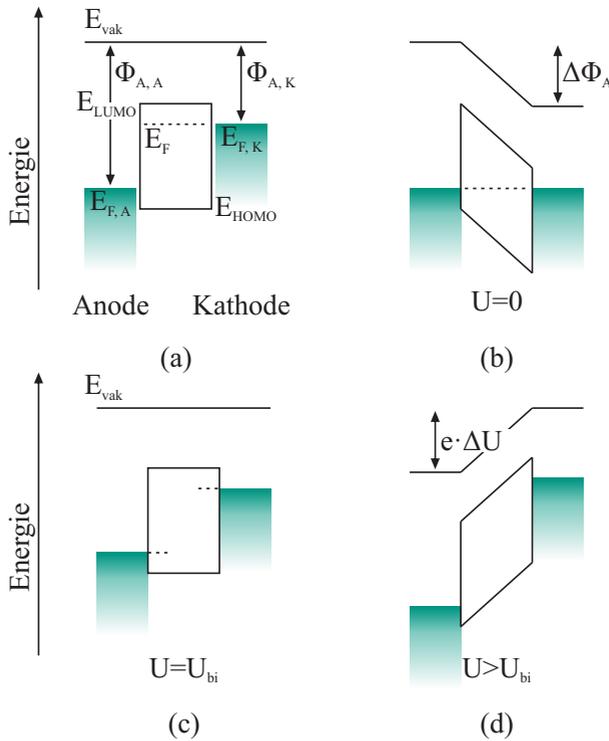


Abbildung 2.6: Energieniveaus eines organischen Halbleiters zwischen zwei Metallelektroden mit unterschiedlicher Austrittsarbeit: (a) vor dem Kontakt, (b) $U=0$, (c) $U=U_{bi}$, (d) $U > U_{bi}$. [52]

Aufgrund der geringen Leitfähigkeit in organischen Halbleitern, geht der weitere Transport vergleichsweise langsam vonstatten.

Die Zeit bis zum Gleichgewichtszustand wird als Relaxationszeit bezeichnet. Ist die Relaxationszeit länger als die Zeit, die die Ladungsträger für das Durchqueren der Schicht benötigen, sammeln sich Überschussladungsträger an den Elektroden an. Dies führt zur Ausbildung von Raumladungen, welche eine weitere Injektion hemmen (Raumladungslimitierung). Der Stromfluss wird somit durch eine Raumladungszone an der Elektrode gehemmt. Gemäß Gleichung 2.2 lässt sich

der Stromfluss nach Mott-Gurney für den Fall, dass keine Fallenzustände im Halbleiter existieren, beschreiben. [30, 31, 53, 54]

$$j = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \mu_0 \frac{U^2}{d^3} \quad (2.2)$$

ϵ_0 beschreibt dabei die Vakuumpermittivität, ϵ_r die Dielektrizitätszahl und d die Dicke des Halbleiters. Existieren Fallenzustände, so ist der Strom meist geringer und Gleichung 2.2 muss mit einem Faktor $\theta = n/(n + n_t)$ modifiziert werden, [54, 55] welche das Verhältnis von nicht gefangenen Ladungsträgern (n) zur Gesamtanzahl an Ladungsträgern ($n + n_t$) im Bauelement beschreibt. Im Allgemeinen werden die Fallenzustände mit Zunahme des elektrischen Feldes immer schneller besetzt, bis schließlich alle Fallen gefüllt sind.

Unter der Annahme einer feldabhängigen Beweglichkeit gemäß Poole-Frenkel, [56] wie sie in amorphen Materialien und den meisten konjugierten Polymeren beobachtet wird, [57] lässt sich eine ungefähre analytische Lösung gemäß Gleichung 2.3 bestimmen. [54, 56]

$$j \approx \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \mu_0 \frac{U^2}{d^3} \cdot \theta \cdot \exp\left(\frac{0,891}{kT} \sqrt{\frac{e^3 U}{\pi \epsilon_r \epsilon_0 d}}\right) \quad (2.3)$$

Neben der Ausbildung von Raumladungszonen führt eine Energiedifferenz zwischen Anode und HOMO bzw. Kathode und LUMO des Halbleiters ebenso zu einer Injektionsbarriere. Ladungsträger können diese Barrieren mittels thermionischer Emission oder Feldemission überwinden (Abbildung 2.7).

Die thermische Emission (Richardson-Schottkey-Emission) setzt voraus, dass die Ladungsträger frei beweglich sind und die thermische Energie höher ist als die zu überwindende Barriere (Φ_B). [50, 58] Im Falle der Feldemission durchtunneln die Ladungsträger die Barriere (Fowler-Nordheim-Tunneln). Das Durchtunneln einer Barriere wird wahrscheinlicher, wenn die elektrische Feldstärke hoch und damit die räumliche Ausdehnung (X_B) der Barriere klein ist. [32, 59–62] Auch hier wird von einer freien Beweglichkeit der Ladungsträger ausgegangen. Überwinden die Ladungsträger die Barriere zwischen E_F und $E_F + \Phi_B$, findet eine Kombination aus thermionischer Emission und Feldemission statt, was als thermionische Feldemission bezeichnet wird. [31]

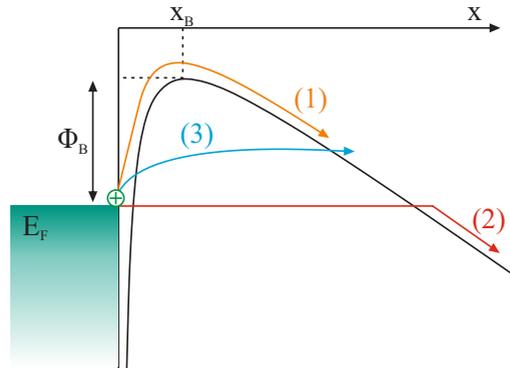


Abbildung 2.7: Ladungsträger können entweder durch thermionische Emission (1) oder durch Felddemission (2) in einen Halbleiter injiziert werden. Werden Ladungsträger oberhalb des Fermi-niveaus aber unterhalb der Injektionsbarriere injiziert, spricht man von thermionischer Felddemission (3). [31]

Um eine effiziente Ladungsträgerinjektion zu gewährleisten, sollten die Injektionsbarrieren möglichst gering gehalten werden. Ist das Fermi-niveau der Kathode höher als das LUMO bzw. das Fermi-niveau der Anode energetisch niedriger als das HOMO des Halbleiters, sind die Injektionsbarrieren vernachlässigbar und man spricht von einem ohm'schen Kontakt.

2.3 Energietransfer

Neben dem Ladungstransport (Kapitel 2.2) und den optischen Übergängen (Kapitel 2.1), können organische Moleküle auch untereinander Energie austauschen.

Beispielsweise kann ein Molekül unter Abgabe von Energie relaxieren, welche von einem benachbarten Molekül aufgenommen wird. Ein angeregtes Elektron hinterlässt im Grundzustand des Moleküls eine positiv geladene Fehlstelle (Loch). Da sich Elektronen und Löcher aufgrund der Coulomb-Kraft anziehen, werden sie als gebundenes Elektronen-Lochpaar (Exziton) bezeichnet. Die wohl bekanntesten Transfer-Mechanismen sind der Förster- und der Dexter-Energietransfer.

2.3.1 Förster-Energietransfer

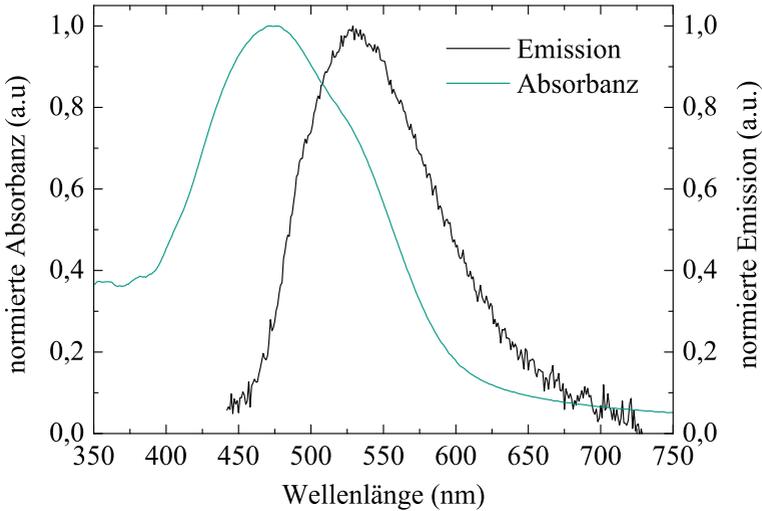


Abbildung 2.8: Ein effizienter Förster-Energietransfer ist dann gewährleistet, wenn sich die Absorbanz des Emitters (Alq_3) und die Emission des Matrixmaterials (DCM) deutlich überlappen. [63]

Für das Design von fluoreszenten Matrix-Emitter-Systemen wie z. B. Alq_3 :DCM spielt der Förster-Energietransfer (Fluoreszenz-Energietransfer) eine entscheidende Rolle. Der Förster-Energietransfer basiert physikalisch auf einer Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen Singulettexzitonen und findet strahlungslos auf einer Distanz von 5 bis 10 nm statt. [64, 65] Durch das elektromagnetische Feld wird beim Förster-Energietransfer ein Übergang vom Matrixmaterial (Donator) auf das Emittiermaterial (Akzeptor) ermöglicht. Voraussetzung dabei ist, dass die Anregungsenergie des Akzeptors kleiner ist als die des Donators. Die Effizienz dieses Prozesses lässt sich durch die Förster-Transferrate K ausdrücken (Gleichung 2.4).

$$K = \frac{1}{\tau_D} \cdot \left(\frac{R_0}{R_{DA}} \right)^6 \quad (2.4)$$

Die mittlere Lebensdauer des angeregten Zustandes im Donatormolekül wird durch τ_D beschrieben. R_{DA} gibt den Abstand zwischen den beteiligten Molekülen und R_0 den Förster-Radius an. Der Förster-Radius hängt dabei wesentlich vom Überlapp des Emissions- und Absorptionsspektrum des Matrix- bzw. Emittermaterials ab. Ein Beispiel für einen effizienten Förster-Transfer stellt das Materialsystem Alq₃:DCM dar (Abbildung 2.8).

Für einen Energietransfer muss zudem, wie in Gleichung 2.5 gezeigt die Spinerhaltung gelten.



Dabei repräsentieren A und D Akzeptor bzw. Donator, während A* und D* deren angeregte Zustände darstellen. Der Förster-Energietransfer spielt somit im Wesentlichen für die den Singulett-Exzitonentransfer eine entscheidende Rolle.

2.3.2 Dexter-Energietransfer

Im Gegensatz zum Förster-Energietransfer findet der Dexter-Energietransfer auf einer Längenskala von bis zu 1 nm statt. Zudem ist hier die Spinumkehr der beteiligten Moleküle erlaubt, allerdings müssen auch hier der Gesamtspin und damit die Multiplizität erhalten bleiben. Für den Regelfall, in welchem der Akzeptor im Grundzustand als Singulett vorliegt, sind die Energieübertragungsreaktionen 2.6 und 2.7 erlaubt. [65, 66]



Für den Singulett-Singulett-Energietransfer (Gleichung 2.6) bleibt allerdings der Förster-Energietransfer der dominierende Mechanismus, während der Dexter-Transfer bei Triplett-Triplett-Übergängen (Gleichung 2.7) eine entscheidende Rolle spielt. Dieser Übergang findet durch den Austausch eines angeregten Triplettzustands des Matrix- mit dem Emittermolekül statt.

Die Dexter-Energietransferrate Γ ist im Wesentlichen abhängig vom Abstand R_{DA} , sowie der Überlappung J der Wellenfunktionen der beteiligten Moleküle.

$$\Gamma \propto \frac{h}{2\pi} P^2 J \cdot \exp\left(-\frac{2R_{DA}}{L}\right) \quad (2.8)$$

Die Konstante P lässt sich experimentell bestimmen, während L die Summe der van der Waals Radien repräsentiert. h ist das Plancksche Wirkungsquantum. Der Dexter-Energietransfer spielt speziell bei phosphoreszenten Matrix-Emitter-Systemen eine entscheidende Rolle.

Abbildung 2.9 fasst die Energie-Übertragungsfunktionen für den Förster- als auch den Dexter-Energietransfer graphisch zusammen.

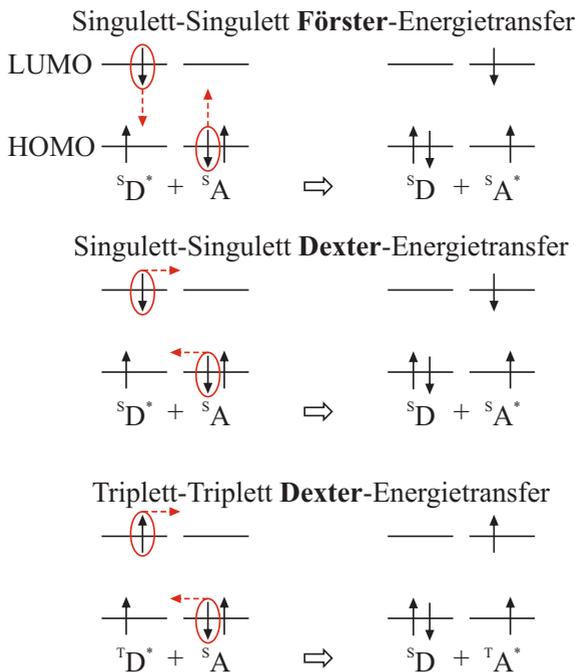


Abbildung 2.9: Graphische Darstellung der Energie-Übertragungsfunktionen zwischen zwei Molekülen. A und D sind Akzeptor bzw. Donator. A^* , D^* stellen die angeregten Zustände der beteiligten Moleküle dar. [67]

2.3.3 Mathematische Beschreibung des Förster- und Dexter-Energietransfers

Die beiden zuvor beschriebenen Energietransfer-Mechanismen lassen sich mathematisch mittels eines unkorrelierten Hoppingprozesses zwischen den Molekülen beschreiben. Grundlage der mathematischen Beschreibung ist das Fick'sche Gesetz der Diffusion. Für den Fall, dass die Exzitonengeneration in einem sehr schmalen Bereich der Emissionsschicht stattfindet, lässt sich die Abnahme der Dichte der Exzitonen exponentiell in Abhängigkeit vom Abstand zur Generationszone beschreiben (Gleichung 2.9). [68–70]

$$n = n_0 \cdot \exp\left(\frac{-z}{\sqrt{D\tau}}\right) \quad (2.9)$$

Dabei stellt n_0 die Exzitonendichte innerhalb der Exzitonen-Generationszone dar. D und τ stehen für den Diffusionskoeffizienten und die Exzitonendauer. Schmale Exzitonengenerationszonen treten meist an den Grenzflächen zwischen elektronen- und lochleitenden Materialien auf wie beispielsweise an der Grenzfläche zwischen Elektronen- und Lochleiter in Doppemissionsschichten wie etwa TPBi:Ir(ppy)₃/4P-NPD:Ir(MDQ)₂(acac). [71–75]

2.4 Materialklassen

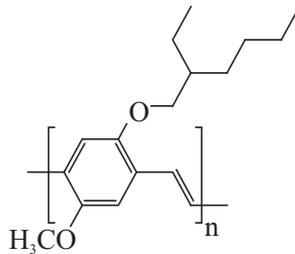
Die für die organische Elektronik interessanten Halbleiter lassen sich im Wesentlichen in die folgenden drei Gruppen unterteilen:

- Organische Einkristalle
- Polymere
- Niedermolekulare Verbindungen

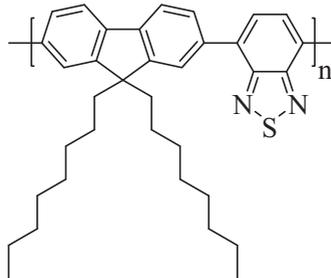
An dieser Stelle sei angemerkt, dass organischen Materialien wie Anthracen, Pentacen oder Tetracen, welche kristalline Strukturen ausbilden, für den Einsatz in OLEDs nahezu keine Bedeutung mehr zukommt. Im Folgenden soll auf diese Materialklasse daher nicht näher eingegangen werden.

2.4.1 Polymere

Aufgrund ihrer oftmals hervorragenden Schichtbildungseigenschaften werden Polymere bevorzugt für die Flüssigprozessierung eingesetzt. Polymere bestehen prinzipiell aus sich wiederholenden Moleküleinheiten. Bei sogenannten Homopolymeren wiederholt sich lediglich eine Monomereinheit, wohingegen Copolymere oder Heteropolymere aus mehreren verschiedenen Monomereinheiten aufgebaut sind. Copolymere lassen sich wiederum in alternierende, stochastische und Blockpolymere unterteilen.



Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]
(MEH-PPV)



Poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-(benzo[2,1,3]thiadiazol-4,7-diyl)]
(F8BT)

Abbildung 2.10: Typische Vertreter aus der Klasse der Polymere: Bei MEH-PPV handelt sich um ein konjugiertes Polymer, während F8BT der Klasse der alternierenden Copolymere zugeordnet ist.

Bei alternierenden Copolymeren wiederholen sich die unterschiedlichen Monomereinheiten stets abwechselnd. Sind hingegen die Monomereinheiten zufällig entlang der Polymerkette verteilt, spricht man von einem stochastischen Copolymer. Sind mehrere Monomereinheiten eines identischen Typs zu einer Gruppe zusammengefasst und wiederholen sich diese entlang der Polymerkette, so spricht man von einem Blockpolymer. [76]

Des Weiteren lassen sich Polymere in konjugierte und nicht konjugierte Polymere unterteilen. Erst die Konjugation ermöglicht aufgrund delocalisierter π -Elektronen die (halb-) leitende Natur der Polymere und somit den Einsatz für die organische Elektronik.

Die Konjugationslänge gibt die mittlere defektfreie Länge der konjugierten Polymerkette an und ist verantwortlich für Eigenschaften wie etwa Leitfähigkeit oder Emissionswellenlänge des Polymeres. Bekannte Vertreter dieser Klasse sind z. B. das in Abbildung 2.10 dargestellte konjugierte PPV-Derivat MEH-PPV, sowie das ebenfalls gezeigte Copolymer F8BT. Beide Materialien werden hauptsächlich als Emitter in OLEDs eingesetzt.

Ein Nachteil von Polymeren ist die meist recht aufwendige Polymerisation der Monomere. Des Weiteren können Polymere aufgrund ihres hohen molekularen Gewichtes nur durch lösemittelbasierte Reinigungsverfahren, wie z. B. Flüssigkeitschromatographie, aufgereinigt werden. Hierzu müssen die Materialien zunächst in Lösung gebracht und durch Chromatographie-Säulen zeitaufwendig gereinigt werden.

2.4.2 Niedermolekulare Verbindungen

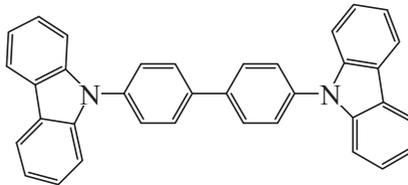
Im Gegensatz zu Polymeren bestehen niedermolekulare Verbindungen (engl. Small Molecules) nicht aus sich wiederholenden Monomeren, weshalb hier die aufwendige Polymerisation entfällt. Das wesentlich niedrigere molekulare Gewicht ermöglicht die Aufreinigung der Moleküle durch Sublimation und so oftmals einen extrem hohen Reinheitsgrad.

Aufgrund der fehlenden Konjugation sind allerdings die Leitfähigkeiten niedermolekularer Verbindungen im Allgemeinen niedriger als die von Polymeren, weshalb diese Schichten meist wesentlich dünner als Polymerschichten sind. Zudem sind aufgrund ihrer Größe die schichtbildenden Eigenschaften gegenüber

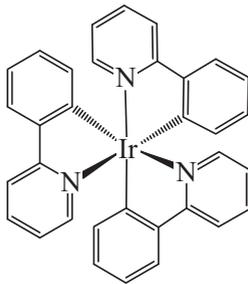
denen von Polymeren deutlich schlechter. Ein Grund dafür ist z.B., dass die Moleküle meist planar vorliegen und daher zur Aggregation neigen.

Trotzdem basieren heute die hocheffizienten und langzeitstabilen OLEDs nahezu ausschließlich auf vakuumprozessierten niedermolekularen Verbindungen. Ein aufsteigender Trend in Hinblick auf die Flüssigprozessierung niedermolekularer Verbindungen ist allerdings zu verzeichnen.

Niedermolekulare Verbindungen werden meist in Form von sogenannten Matrix-Emitter-Systemen in OLEDs eingesetzt (siehe auch Kapitel 2.1). Ein häufig eingesetztes Matrixmolekül ist z. B. 4,4'-N,N'-dicarbazol-biphenyl (CBP), während Tris(2-phenylpyridin)iridium ($\text{Ir}(\text{ppy})_3$) einen oft verwendeten Emitter repräsentiert (Abbildung 2.11).



4,4'-bis(carbazol-9-yl)biphenyl (CBP)



Tris(2-phenylpyridin)iridium(III) ($\text{Ir}(\text{ppy})_3$)

Abbildung 2.11: Die beiden Materialien CBP und $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ sind niedermolekulare Verbindungen. CBP wird in OLEDs oftmals als Matrixmaterial für den Emitter $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ eingesetzt.

3 Organische Leuchtdioden

3.1 Aufbau und Funktionsprinzip

Während im vorherigen Kapitel die organischen Halbleiter und ihre unterschiedlichen elektrischen und optischen Eigenschaften erläutert wurden, soll in diesem Kapitel der allgemeine Aufbau und die Funktionsweise einer OLED näher beschrieben werden.

OLEDs bestehen im Wesentlichen aus unterschiedlichen funktionalen Schichten, die sandwichartig von zwei Elektroden umschlossen sind. Die funktionalen Schichten weisen, aufgrund der in Kapitel 2.2 angeführten geringen Leitfähigkeiten, Schichtdicken von nur wenigen Nanometern auf. Typische Schichtdicken funktionaler Schichten liegen im Bereich von 10 bis 100 nm.

Abbildung 3.1 zeigt den Aufbau einer idealen OLED die zusätzlich zu den beiden Elektroden aus zwei Transport- und Injektionsschichten sowie einer Emissionsschicht besteht.

3.1.1 Elektrode und Injektionsschichten

Für eine effiziente Injektion (Kapitel 2.2.2) spielt die Wahl des Elektrodenmaterials eine entscheidende Rolle. Zur Lochinjektion ist ein Elektrodenmaterial mit hoher Austrittsarbeit notwendig, für die Elektroneninjektion eines mit möglichst geringer. Allgemein gilt, je edler das Metall ist, umso höher ist die Austrittsarbeit und umso weniger reaktiv ist das Material. Um Licht aus einer OLED auskoppeln zu können, muss zudem mindestens eine der beiden Elektroden im sichtbaren Bereich des Spektrums (380 bis 780 nm) transparent sein.

Da die meisten Materialien, welche sich als transparente Elektrode eignen, eine hohe Austrittsarbeit aufweisen, werden diese üblicherweise als Anode eingesetzt.

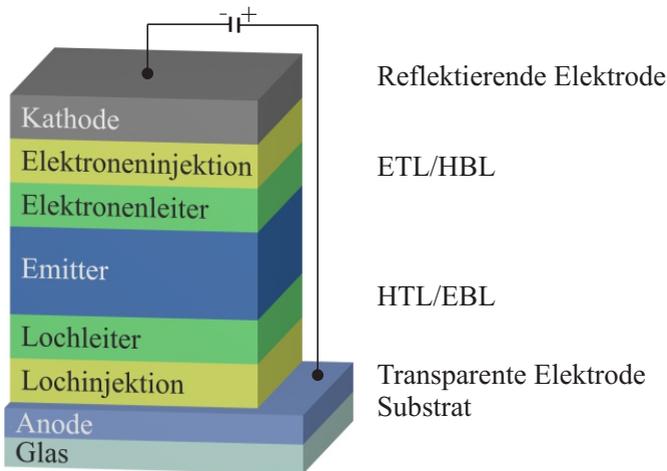


Abbildung 3.1: Aufbau einer Multischicht-OLED: Die Injektionsschichten, Transportschichten und die Emissionsschicht sind von einer reflektierenden Metall- und einer transparenten ITO-Elektrode umschlossen. Durch Anlegen einer externen Spannung werden Ladungsträger in die OLED injiziert und durch Hoppingprozesse in den Emitter transportiert, wo sie im Idealfall unter Emission eines Photons rekombinieren.

Typische transparente Anodenmaterialien sind z. B. dünne Metallfilme (<10 nm), hochleitfähige Polymerschichten oder Metalloxide wie Zinkoxid (ZnO) oder ITO. [77–86] Das am weitesten verbreitete transparente Anodenmaterial ist ITO, welches auch hauptsächlich in dieser Arbeit eingesetzt wurde. ITO zeichnet sich bei einer typischen Schichtdicke von 120 nm durch eine Transparenz von $\approx 90\%$ bei einem Flächenwiderstand von $12 \Omega/\square$ und einer Austrittsarbeit von ca. 4,9 eV aus. [87–89]

Als Kathodenmaterial wird meistens eine Kombination aus einer dünnen Schicht (<20 nm) eines Materials mit niedriger Austrittsarbeit wie Kalzium oder Samarium und einem Material mit höherer Austrittsarbeit wie Silber oder Aluminium eingesetzt. [90–93] Silber und Aluminium sollen dabei zum Schutz der darunterliegenden reaktiven Schichten beitragen. Alternativ zu Kalzium oder Samarium kommt auch oftmals eine Kombination aus Aluminium mit einer sehr dünnen Schicht (≈ 1 nm) eines Alkalisalzes wie Lithiumfluorid (LiF), Cäsiumfluorid (CsF) oder Cäsiumcarbonat (Cs_2CO_3) zum Einsatz, welche die Bandanpassung

an die darunterliegende organische Schicht durch elektrische Dipole oder eine Dotierung gewährleisten sollen.

Eine weitere Möglichkeit, eine effiziente Injektion der Ladungsträger in die OLED zu gewährleisten, ist das Einbringen gesonderter Injektionsschichten. Dabei kann es sich zum einen um dotierte organische Schichten, Metalloxide oder z. B. auch um geordnete Moleküle mit einem hohen Dipolmoment, sogenannte selbstorganisierende Monolagen (engl. Self assembled monolayer), handeln.

Für die n-Dotierung werden hier organische Moleküle als Matrix und Materialien mit niedriger Austrittsarbeit, wie die Alkalimetalle Lithium, Natrium, Kalium, Cäsium oder Rubidium, als Dotand verwendet. Bei der p-Dotierung kommen meist Lochleiter zum Einsatz, die durch organische Moleküle mit sehr niedrigem LUMO wie z. B. 2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyano-quinodimethan (F₄-TCNQ) oder Dipyrazino[2,3-f:2',3'-h]quinoxalin-2,3,6,7,10,11-hexacarbonitril (HAT-CN₆) dotiert werden.

Metalloxide wie Molybdänoxid (MoO₃), Wolframoxid (WO₃) oder auch Vanadiumpentoxid (V₂O₅) eignen sich durch ihr extrem niedriges Fermi-niveau (<6,5 eV) ideal für die Lochinjektion. ZnO oder auch Titandioxid (TiO₂) werden dagegen für die Injektion von Elektronen eingesetzt.

Selbstorganisierende Monolagen basieren auf einem Dipoleffekt und können, je nach Orientierung des Dipolmoments, durch eine Verbiegung im Vakuumniveau die Injektionsbarriere für Löcher als auch für Elektronen beeinflussen.

Wird, wie zuvor beschrieben, die ITO-Elektrode als Anode eingesetzt, spricht man von einer sogenannten regulären Bauelementarchitektur. Bei einer invertierten Architektur, ist dagegen die ITO-Schicht ein Teil der Kathode. Beide Architekturen wurden innerhalb dieser Arbeit untersucht, wobei das elektrische Funktionsprinzip einer OLED im Folgenden nur an der regulären Architektur erläutert wird.

3.1.2 Transport- und Blockschichten

Im Gegensatz zu Injektionsschichten basieren die Transportschichten meist auf undotierten organischen Materialien und tragen so nicht zur Ladungsträgerinjektion bei. Durch die Transportschichten kann zum einen die Emissionszone im Emitter verschoben und zum anderen der Abstand zu den Elektroden vergrößert

werden. Ein größerer Abstand der Emissionszone zur Elektrode führt z. B. zu einem reduzierten Quenching von Exzitonen an der Elektrode. Des Weiteren kann durch die Verschiebung der Emissionszone die Einkopplung von Licht in Wellenleitermoden reduziert und somit die Lichtauskopplung erhöht werden (siehe Kapitel 3.2).

Im Idealfall zeichnen sich Transportschichten dadurch aus, dass sie identische Transportniveaus wie die angrenzenden Schichten aufweisen, so dass zusätzliche Barrieren innerhalb der OLED verhindert werden. Zudem sollte die Beweglichkeit der Ladungsträger möglichst hoch sein, um einen unnötigen Spannungsabfall über der Schicht zu vermeiden. Will man gleichzeitig die Wahrscheinlichkeit zur Bildung der Exzitonen im Emitter erhöhen, können zusätzlich zur Transportschicht Blockschichten für Elektronen (engl. electron blocking layer, EBL) und Löcher (engl. hole blocking layer, HBL) in die OLED eingebracht werden.

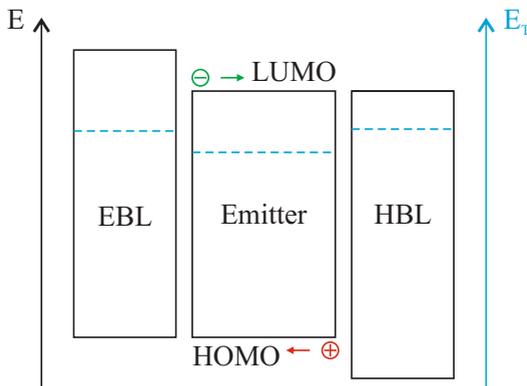


Abbildung 3.2: Durch die Wahl geeigneter Materialien kann die Transportschicht mit der Blockschicht kombiniert werden: Kathodenseitig muss das Material neben einer hohen Elektronenbeweglichkeit ein niedrigeres HOMO, anodenseitig eine hohe Lochbeweglichkeit und ein höheres LUMO als das entsprechende Energieniveau des Emitters aufweisen. Wird ein phosphoreszierender Emitter eingesetzt, muss zum Blocken der Triplett-Exzitonen die Triplettenergie der Blockschichten höher als die des Emitters sein.

Um kathodenseitig eine Barriere für Löcher auszubilden, muss auf ein Material mit einem deutlich niedrigeren HOMO als das der Emissionsschicht zurückgegriffen werden. Zum anodenseitigen Blocken von Elektronen wird meist ein Material mit einem sehr hohen LUMO eingesetzt (Abbildung 3.2).

Da heute für hoch effiziente OLEDs nahezu ausschließlich phosphoreszierende Emittter eingesetzt werden, ist das Blocken von Elektronen und Löchern meist nicht ausreichend, es müssen zudem die Triplett-Exzitonen geblockt werden. Dies kann durch eine höhere Triplettenergie der Blockschichten im Vergleich zur Emissionsschicht gewährleistet werden (Abbildung 3.2). Aus praktischen Gründen werden oftmals Transport- und Blockschicht in einer Schicht realisiert.

3.1.3 Emissionsschicht und Funktionsprinzip

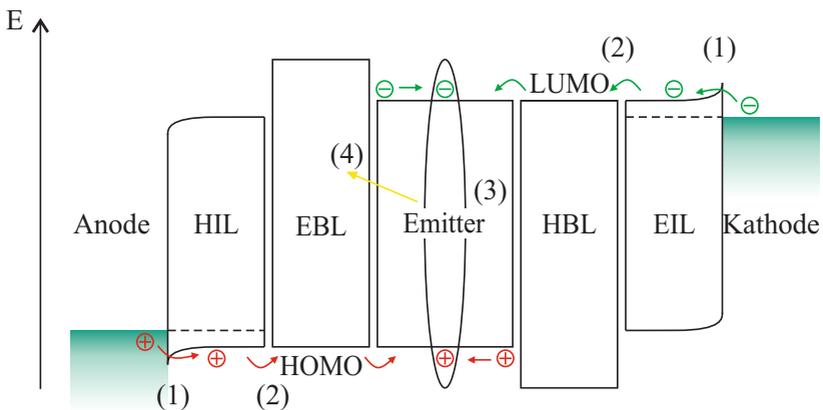


Abbildung 3.3: Funktionsprinzip einer OLED: Nach der Injektion der Ladungsträger (1) bewegen diese sich mittels Hoppingprozessen über die Transportschichten bzw. Blockschichten in Richtung Emittter (2). Im Emittter kommt es beim Zusammentreffen eines Elektron mit einem Loch zur Bildung eines Exzitons (3), welches schließlich unter Emission eines Photons strahlend zerfällt (4).

Durch Anlegen eines externen elektrischen Feldes werden die Ladungsträger über die Elektroden und die Injektionsschichten in die OLED injiziert (Abbildung 3.3 1) und bewegen sich dann mittels Hoppingtransport über die Transport- bzw. Blockschichten in Richtung der Emissionsschicht (Abbildung 3.3 2). Treffen ein

Elektron und ein Loch aufeinander (Abbildung 3.3 3), bildet sich durch Langevin-Rekombination, d.h. durch Coulomb'sche Wechselwirkung, ein gebundenes, elektrisch neutrales Quasiteilchen (Exziton). Dies geschieht, wenn der Abstand zwischen den Ladungsträgern d kleiner ist als der Coulomb-Radius r_c . [94]

$$r_c = \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r k_B T} \quad (3.1)$$

e ist dabei die Elementarladung, ϵ_0 die Vakuum- und ϵ_r die relative Permittivität, k_B ist die Boltzmann Konstante und T die Temperatur. Die Bindungsenergie W_B des so gebildeten Exziton kann gemäß Gleichung 3.2 bestimmt werden.

$$W_B = \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r d} \quad (3.2)$$

Aufgrund der geringen Permittivität in organischen Halbleitern liegt die Exziton-Bindungsenergie im Bereich von 0,5 bis 0,7 eV und ist damit deutlich höher als in anorganischen Halbleitern (typischerweise 0,025 eV). [30] Aufgrund der hohen Bindungsenergie befinden sich die gebundenen Ladungsträger meist auf dem selben Molekül. Man spricht von sogenannten Frenkel-Exzitonen. Im anorganischen Halbleiter dagegen, sind die Ladungsträger oftmals über viele Gitterkonstanten ausgedehnt (Mott-Wannier-Exzitonen). [41, 95]. Die Exzitonen können in organischen Halbleitern durch Diffusion von einem Molekül zum anderen diffundieren. Die gebildeten Exzitonen können nun nichtstrahlend oder unter Emission eines Photons zerfallen bzw. rekombinieren (Abbildung 3.3 4). Die Energie der emittierten Photonen lässt sich aus der Bandlücke des Halbleiters minus der Exziton-Bindungsenergie abschätzen. Da gemäß Kapitel 2.1 Singulett-Exzitonen mit einer dreifach geringeren Wahrscheinlichkeit als Triplett-Exzitonen gebildet werden, werden für hocheffiziente OLEDs nahezu ausschließlich Matrix-Emitter-Systeme mit phosphoreszenten Emittern wie z. B. Ir(ppy)₃ oder FIrpic verwendet. [37, 96–104].

3.2 Verlustmechanismen in OLEDs

3.2.1 Exzitonenauslöschung

Durch die Wechselwirkung der Exzitonon sowohl untereinander als auch mit anderen Ladungsträgern, kann es zur „Auslöschung“ (engl. quenching) der Exzitonon kommen. Unter Auslöschung versteht man dabei die nichtstrahlende Rekombination von Exzitonon. Da die Triplettzustände im Gegensatz zu Singulettzuständen vergleichsweise hohe Lebensdauern aufweisen, ist die Möglichkeit der Auslöschung von Triplettexzitonon deutlich höher als die von Singulettexzitonon. Im Folgenden sollen daher die Auslöschungsprozesse anhand von Triplettexzitonon beschrieben werden, wobei sich die Prozesse meist auch auf die Singulettexzitonon übertragen lassen.

Im Wesentlichen unterscheidet man hier die Verlustmechanismen Aufspaltung, Triplett-Polaron-Auslöschung sowie Triplett-Triplett-Annihilation. [70, 105–107] Während es durch hohe Feldstärken zur Aufspaltung der Exzitonon in freie Ladungsträger kommen kann, begünstigen hohe Stromdichten die Triplett-Polaron-Auslöschung.

Die Triplett-Polaron-Auslöschung ist ein für phosphoreszierende OLEDs bekannter Verlustmechanismus, welcher durch die Interaktion mit anderen Ladungsträgern entsteht. Hauptursache für diesen Prozess ist häufig ein bei hohen Stromdichten auftretendes Ladungsträgerungleichgewicht innerhalb des Bauelementes. Dahingegen basiert die Triplett-Triplett-Annihilation auf der Wechselwirkung zweier Exzitonon untereinander. Die Auslöschungsrate nimmt mit zunehmender Triplett-Exzitonondichte quadratisch zu, weshalb dieser Prozess im Vergleich zur Aufspaltung und Triplett-Polaron-Auslöschung der dominierende ist. [105, 107]

Im Allgemeinen ist die Energiedifferenz des niedrigsten Triplett-Zustandes (T_1) und des Grundzustand (S_0) größer als die Energiedifferenz zwischen dem niedrigsten angeregten Singulett-Zustand (S_1) und dem T_1 Zustand. Treffen nun zwei Triplett-Exzitonon aufeinander, ist nach Reaktionsgleichung 3.3 genug Anregungsenergie verfügbar, um eines der beiden Triplett-Exzitonon in den S_1 -Zustand anzuregen, während das andere in den Grundzustand S_0 relaxiert. [108]



Somit erzeugt man aus zwei niederenergetischen Exzitonen ein höher energetisches. Während man sich diesen Mechanismus bei organischen Solarzellen zunutze machen kann (upconversion), [109] ist dieser Vorgang bei OLEDs meist unerwünscht. Abbildung 3.4 veranschaulicht beispielhaft den Prozess für zwei Triplett-Exzitonen aus dem identischen Grundzustand. Da das auf ein höheres S_n -Niveau angeregte Exziton zunächst in den niedrigsten angeregten Zustand relaxiert (siehe Kapitel 2.1), ist die Energie des abgegebenen Photons geringer als die Summe der Energien der beteiligten Exzitonen.

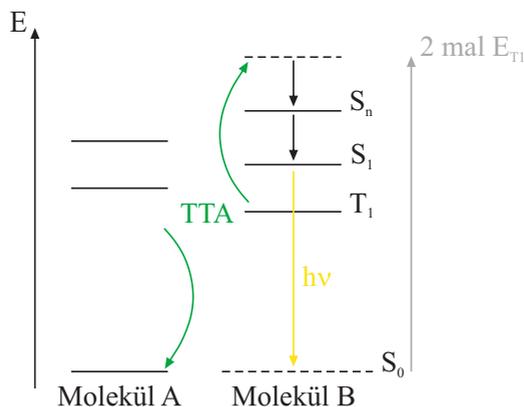


Abbildung 3.4: Triplett-Triplett-Annihilation: Durch die Interaktion mehrerer Exzitonen untereinander kann es zur Anhebung eines Exzitons auf ein höheres Energieniveau kommen, während das andere beteiligte Exziton in den Grundzustand relaxiert.

3.2.2 Interne Quanteneffizienz

Die in 3.2.1 beschriebenen Auslöschungsprozesse schlagen sich im Wesentlichen auf die interne Quanteneffizienz (IQE) nieder, welche ein Maß für die Anzahl der tatsächlich unter Lichtemission zerfallenden Exzitonen im Verhältnis zu allen injizierten Ladungsträgern ist. Dabei wird nicht berücksichtigt, wie viele der strahlend zerfallenden Exzitonen anschließend tatsächlich aus der OLED ausgekoppelt werden.

Für die IQE in unendlich ausgedehnten Medien gilt nach Gleichung 3.4:

$$\text{IQE} = \frac{k_r}{k_r + \sum k_{nr}} \quad (3.4)$$

k_r ist dabei die Rate der strahlend und $\sum k_{nr}$ die Summe der Raten der nicht-strahlenden Kanäle.

3.2.3 Auskoppelleffizienz

Zur Bestimmung der externen Quanteneffizienz spielt die Auskoppelleffizienz eine entscheidende Rolle, welche angibt, wie viele der Photonen aus dem Bauelement ausgekoppelt und nutzbar werden. Unter Annahme einer ideal reflektierenden Kathode, kann die Auskoppelleffizienz nach Gleichung 3.5 abgeschätzt werden.

$$\eta_{opt} \approx \frac{1}{\epsilon \cdot n^2} \quad (3.5)$$

Der Faktor ϵ beschreibt die Orientierung der Emissionsdipole der OLED. Beispielsweise kann ein $\epsilon = 4/3$ für eine isotrope und $\epsilon = 5/6$ für eine parallele Ausrichtung der Emissionsdipole angenommen werden. [93] n repräsentiert den Brechungsindex der organischen Schicht.

Typische Auskoppelleffizienzen liegen im Bereich von 20%. Somit werden in den optischen Verlustkanälen 80% des Lichtes gefangen (Abbildung 3.5). Die transparente Elektrode sowie die organischen Schichten weisen einen im Vergleich zu den umgebenden Materialien hohen Brechungsindex von etwa 1,7 bis 1,9 auf. [110, 111] So gehen in etwa 50% der strahlend zerfallenden Exzitonen in Form von Wellenleitermoden und Oberflächenplasmonpolaritonen verloren.

Da die OLED nur wenige hundert Nanometer dick (üblicherweise <300 nm) und somit kleiner als die Wellenlänge des emittierten Lichtes ist, lässt sich dessen Ausbreitung innerhalb des Systems nicht mehr mittels geometrischer Optik beschreiben. Die Wellenoptik geht davon aus, dass sich Licht in dünnen Systemen nur innerhalb diskreter Feldverteilungen ausbreiten kann, welche als optische Moden bezeichnet werden. Man spricht daher von der Kopplung des Lichtes in Wellenleitermoden.

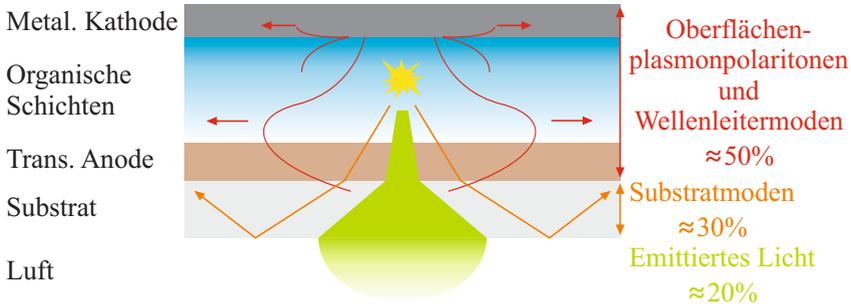


Abbildung 3.5: 80% des innerhalb einer OLED erzeugten Lichtes wird in optischen Verlustkanälen gefangen: 50% gehen aufgrund der hochbrechenden organischen Schichten und der transparenten Elektrode in Wellenleitermoden und Oberflächenplasmonpolaritonen verloren. In den im Vergleich zu den organischen Schichten sehr dicken Substraten werden typischerweise 30% erzeugten Photonen in Form von Substratmoden gefangen. [40]

Neben den Wellenleitermoden kommt es aufgrund der metallischen Kathode (z. B. Aluminium) zur Bildung von Oberflächenplasmonpolaritonen. Als Oberflächenplasmonpolaritonen bezeichnet man die kombinierte Anregung aus einem Photon und einem Oberflächenplasmon. [112, 113] Oberflächenplasmonen sind longitudinale, oberflächennahe Ladungsträger-Dichteschwankungen, welche aufgrund der hohen Anzahl an frei beweglichen Elektronen im Metall angeregt werden können. [40] Ähnlich den Exzitonen können Oberflächenplasmonen als Quasiteilchen betrachtet werden.

Als Substrat wird in OLEDs meist Glas eingesetzt. Ein Glassubstrat ist üblicherweise etliche $100\mu\text{m}$ bis hin zu wenigen Millimetern dick und somit räumlich weiter ausgedehnt als die Wellenlänge des von der OLED emittierten Lichts. Substratmoden können somit im Gegensatz zu den Wellenleitermoden mittels Strahlen- und geometrischer Optik beschrieben werden. Glas besitzt zudem im Vergleich zur umgebenden Luft ($n \approx 1$) einen mit $n \approx 1,5$ deutlich höheren Brechungsindex. Dies führt dazu, dass ein Lichtstrahl beim Auftreffen auf die Grenzfläche zwischen optisch dichterem und dünnerem Medium zur Mitte hin gebrochen wird.

Der Zusammenhang zwischen Brechungswinkel und Brechungsindex lässt sich mittels des Snellius'schen Brechungsgesetzes (Gleichung 3.6) beschreiben. n_1 und n_2 repräsentieren dabei die Brechungsindizes der unterschiedlichen Medien bzw. θ_1 und θ_2 die dazugehörigen Brechungswinkel.

$$n_1 \sin(\theta_1) = n_2 \sin(\theta_2) \quad (3.6)$$

Zu beachten ist, dass an jedem optischen Übergang ein Teil des eintreffenden Lichtes reflektiert wird. Betrachtet man Gleichung 3.6 so ist ersichtlich, dass ab einem bestimmten Winkel, sämtliches Licht am Übergang reflektiert wird (Totalreflexion). Der Grenzwinkel θ_{total} lässt sich gemäß Gleichung 3.7 bestimmen.

$$\theta_{\text{total}} = \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \text{ für } n_2 < n_1 \quad (3.7)$$

Am Übergang zwischen Glassubstrat und Luft in einer OLED ergibt sich ein Winkel zur Totalreflexion von $\theta_{\text{total}} = \arcsin(1/1,5) = 41,8^\circ$. Dementsprechend wird ein Teil des Lichtes an der Grenzfläche zur Luft in Richtung der OLED reflektiert. Da die zweite Elektrode meist aus einem reflektierenden Metall (z. B. Aluminium) besteht, wird das Licht dort ebenfalls reflektiert und es bildet sich ein Lichtleiter. Der reflektierte Anteil des Lichtes unterhalb der Totalreflexion (Fresnel-Reflexion) kann im Allgemeinen vernachlässigt werden, da das Licht beim erneuten Auftreffen auf die Grenzfläche diese meist passieren kann. Die Verluste in Substratmoden tragen in etwa zu 30% zu den gesamten optischen Verlusten bei und werden, da sie außerhalb der eigentlichen OLED entstehen, als externe Verluste bezeichnet.

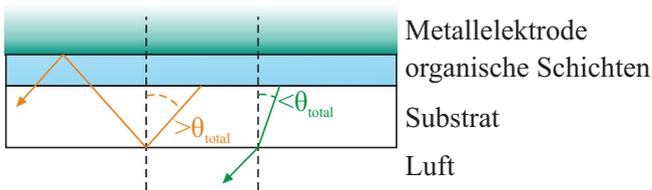


Abbildung 3.6: Substratmoden tragen mit 30% essentiell zu den optischen Verlusten einer OLED bei: Trifft ein Lichtstrahl unter einen Winkel $\theta > \theta_{\text{total}}$ auf die Grenzfläche zwischen Substrat und Luft, wird dieser total reflektiert und durch die reflektierende Rückelektrode in eine Substratmode eingekoppelt. Ausschließlich Licht das unter einem Winkel $\theta < \theta_{\text{total}}$ auf die Grenzfläche auftritt, kann ausgekoppelt werden.

Abbildung 3.6 veranschaulicht schematisch die Lichtbrechung anhand eines Brechungswinkels größer und kleiner des Grenzwinkels zur Totalreflexion.

Die reflektierende Rückelektrode sowie die transparente Elektrode zusammen mit den dazwischenliegenden organischen Schichten bilden zudem eine Mikrokavität aus. Diese beeinflusst neben der Auskoppel-effizienz die Form des Emissionsspektrums sowie die Abstrahlcharakteristik. Durch ein entsprechendes Design der OLED können die Auskoppel-effizienz und die Abstrahlcharakteristik beeinflusst werden. Der dominierende Parameter ist hier die Position des Emissionsdipols innerhalb der OLED-Architektur. Dieser kann z. B. durch einen geschickten Einsatz von Transportschichten (Kapitel 3.1.2) innerhalb der OLED so verschoben werden, dass der Emissionsdipol an eine emittierende Mode koppelt.

Aufgrund der großen optischen Verluste und der daraus resultierenden geringen Auskoppel-effizienz werden viele Anstrengungen unternommen, diese zu reduzieren. Beispielsweise werden zur Auskopplung von Substratmoden (externen Lichtauskopplung) Mikrolinsen oder sphärische Halbkugeln auf die Unterseite der Substrate aufgebracht. [40, 114–116] Ein Ansatz zur Reduktion der Organikmoden (interne Lichtauskopplung) ist die Integration von Streuschichten an der Grenzschicht zur Elektrode. [40, 117, 118]

3.2.4 Externe Quanteneffizienz

Ein Maß, um die zuvor beschriebenen Verlustmechanismen zusammenzufassen, ist die Externe Quanteneffizienz (EQE), die eine der wichtigsten Kenngrößen einer OLED ist und im weitesten Sinne als der Wirkungsgrad einer OLED betrachtet werden kann. Während bei der IQE nur die Zahl der erzeugten und bei der Auskoppel-effizienz die Anzahl der emittierten Photonen betrachtet wird, kombiniert die EQE beide Effizienzen, wobei die geringere Auskoppel-effizienz (20%) die Limitierung der EQE darstellt. Die EQE gibt das Verhältnis der aus der OLED ausgekoppelten Photonen zur Anzahl der injizierten Elektronen an. Die EQE berechnet sich gemäß Gleichung 3.8.

$$\text{EQE} = \eta_{S/T} \cdot \gamma \cdot \text{IQE} \cdot \eta_{out} \quad (3.8)$$

$\eta_{S/T}$ wird als Exzitonenbildungseffizienz bezeichnet und gibt den Anteil an Exzitonen an, welche strahlend zerfallen können. Für Singulettmitter ist dieser Wert

auf 25% begrenzt. Phosphoreszente Emitter können theoretisch einen Wert von 100% erreichen (siehe Kapitel 2.1). γ wird als Ladungsträgergleichgewicht bezeichnet. Im Idealfall ist das Verhältnis der in den Emitter injizierten Elektronen zu Löcher genau eins. In der „realen“ OLED wird das Ladungsträgergleichgewicht durch unterschiedliche Injektionsbarrieren sowie Mobilitäten in den organischen Schichten beeinflusst (Kapitel 2.2). [93, 119, 120] Durch eine asymmetrische Ladungsträgerinjektion in den Emitter kann es z. B. zur Verschiebung der Emissionszone in Richtung einer Elektrode kommen, was sich wiederum auf die Zahl der strahlend zerfallenden Photonen auswirken kann. [121–123] η_{opt} ist die in Kapitel 3.2.3 vorgestellte Auskoppelleffizienz und IQE die interne Quanteneffizienz (Kapitel 3.2.2).

3.3 Radiometrische, photometrische und optoelektronische Kenndaten

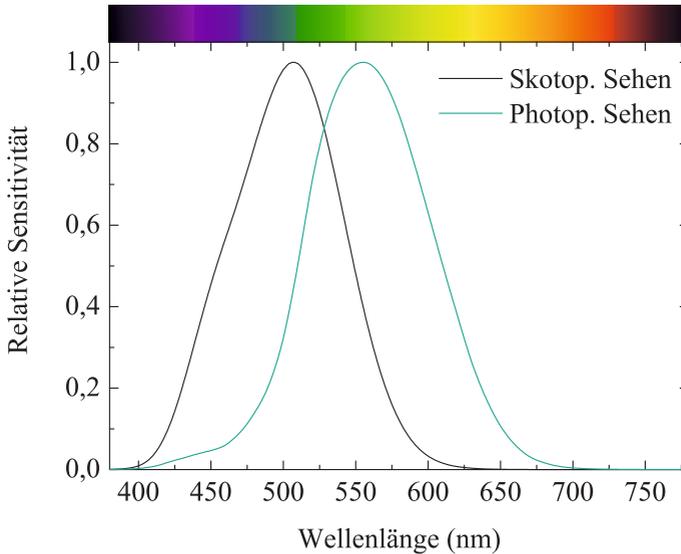


Abbildung 3.7: Hellempfindlichkeit des menschlichen Auges: Die $V(\lambda)$ bzw. $V'(\lambda)$ -Kurve repräsentiert die wellenlängenabhängige Sensitivität des Auges bei Tag (photopisch) und bei Nacht (skotopisch). [124]

Zur Charakterisierung einer OLED spielen neben den Quanteneffizienzen weitere radiometrische, photometrische und elektrische Kenndaten eine wichtige Rolle. Während sich die elektrischen Kenndaten im Allgemeinen auf die Stromdichte-Spannungs-Kennlinie (UJ) beschränken, können die optischen Eigenschaften mittels radiometrischen und photometrischen Kenngrößen quantifiziert werden. Radiometrische Größen werden in physikalische Einheiten angegeben, photometrische Kenngrößen werden dagegen mit der Hellempfindlichkeit des menschlichen Auges gewichtet.

Das menschliche Auge nimmt elektromagnetische Wellen (Licht) in einem beschränkten Bereich des elektromagnetischen Spektrums von $\lambda_{\min} = 380 \text{ nm}$ bis $\lambda_{\max} = 780 \text{ nm}$ wahr. Außerdem wird Licht bei gleicher optischer Leistung für

verschiedenen Wellenlängen unterschiedlich intensiv vom Auge wahrgenommen. Die Hellempfindlichkeit des menschlichen Auges wird durch die $V(\lambda)$ -Funktion für photopisches Sehen (Tagsehen) beschrieben (Abbildung 3.7). Für das skotopische Sehen (Nachtsehen) verschiebt sich die maximale Empfindlichkeit der $V(\lambda)$ -Funktion von 555 nm um etwa 50 nm in den höherenergetischen (blauen) Wellenlängenbereich. [124]

Tabelle 3.1 listet die wichtigsten radiometrischen Kenngrößen auf. Tabelle 3.2 stellt dem die dazugehörigen photometrischen Größen gegenüber.

Größe	Symbol	Einheit
Strahlungsleistung	Φ_e	W
Strahldichte	L_e	W/m ² sr
Strahlstärke	I_e	W/sr
Bestrahlungsstärke	E_e	W/m ²

Tabelle 3.1: Radiometrischen Messgrößen einer Lichtquelle: Im Gegensatz zu den photometrischen werden die radiometrischen Größen in physikalische Einheiten angegeben und berücksichtigen somit nicht die Hellempfindlichkeit des menschlichen Auges. [125]

Größe	Symbol	Einheit
Lichtstrom	Φ	lm
Lichtstärke	I	cd
Leuchtdichte	L	cd/m ²
Beleuchtungsstärke	E	lx = lm/m ²

Tabelle 3.2: Die photometrischen Messgrößen sind mit der Hellempfindlichkeit des menschlichen Auges gewichtet. [125]

Da für die Beleuchtungstechnik der Wahrnehmung des menschlichen Auges eine oftmals höhere Bedeutung als den physikalischen Größen zukommt, wird hier meist auf die photometrischen Kenngrößen zurückgegriffen.

Der Lichtstrom beschreibt das gesamte von einer Lichtquelle emittierte Licht und lässt sich aus dem Integral über die Strahlungsleistung, multipliziert mit der photopischen $V(\lambda)$ -Funktion, berechnen (Gleichung 3.9). λ_{\min} und λ_{\max} stellen

mit 380 nm bzw. 780 nm die Grenze des Definitionsbereichs der $V(\lambda)$ -Kurve dar. $K_m = 683 \text{ lm/W}$ ist das maximale photometrische Strahlungsäquivalent.

$$\Phi = K_m \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} V(\lambda) \cdot \Phi_e \cdot d\lambda \quad (3.9)$$

Die Einheit des Lichtstroms ist Lumen (lm) und wird als die spektral gewichtete optische Leistung einer Lichtquelle betrachtet. Wird diese nun mit der aufgenommenen elektrischen Leistung der Lichtquelle verknüpft, erhält man die Lichtausbeute in lm/W (engl. Power Efficiency). Die Lichtausbeute wird üblicherweise als die Effizienz einer Lichtquelle bezeichnet.

Im Gegensatz zum Lichtstrom, beschreibt die Lichtstärke nur das in eine bestimmte Raumrichtung emittierte Licht. Die Lichtstärke lässt sich aus der Ableitung des Lichtstroms nach dem Raumwinkel berechnen und wird in Candela (cd) angegeben.

$$I = \frac{d\Phi}{d\Omega} \quad (3.10)$$

Setzt man die Lichtstärke ins Verhältnis zur angelegten Stromstärke, erhält man die Stromeffizienz in cd/A (engl. Current Efficiency). Die Stromeffizienz stellt dabei eine Art mit $V(\lambda)$ gewichtete Quanteneffizienz dar. Spannungsabfälle, die z. B. über Injektionsbarrieren auftreten, bleiben hier unberücksichtigt.

Die Leuchtdichte ist eine Maß für die vom Betrachter empfundene Helligkeit einer Fläche. Dabei wird nicht berücksichtigt, ob die Fläche selbstleuchtend ist oder angestrahlt wird (reflektierend bzw. streuend). Die Leuchtdichte wird gemäß Gleichung 3.11 aus der Ableitung der Lichtstärke nach der Fläche A berechnet, korrigiert um die Projektion durch den Winkel ϵ zwischen der Flächennormalen und dem Betrachter.

$$L = \frac{dI}{dA} \cdot \frac{1}{\cos \epsilon} = \frac{d^2\Phi}{d\Omega \cdot dA} \cdot \frac{1}{\cos \epsilon} \quad (3.11)$$

Ist die Verteilungsfunktion einer Lichtquelle bekannt, kann umgekehrt auch aus der Leuchtdichte auf den Lichtstrom geschlossen werden. Der einfachste Fall ist

der Lambert'sche Strahler. Beim Lambert'schen Strahler geht man davon aus, dass das von der Lichtquelle emittierte Licht vom Blickwinkel des Betrachters unabhängig ist. Da OLEDs üblicherweise als Flächenstrahler angesehen werden, ist diese Annahme meistens gerechtfertigt. Die Formel zur Bestimmung des Lichtstroms vereinfacht sich daher zu Gleichung 3.12.

$$\Phi = \pi \cdot A \cdot L \quad (3.12)$$

Für reale Bauelemente ist diese Beschreibung jedoch nur eine Näherung. Ein Teil des Lichtes, welches unterhalb des Winkels der Totalreflexion (siehe Kapitel 3.2.3) auf das Substrat auftrifft, wird nicht aus der OLED-Oberfläche aus- sondern in den Wellenleiter eingekoppelt und schließlich über die Seitenflächen des Substrats emittiert. Will man dieses Licht in die Messung mit einbeziehen, muss auf eine Ulbricht-Kugel zurückgegriffen werden (siehe Kapitel 5.8.2).

Die für unterschiedliche Anwendungen eingesetzten Lichtquellen sollten hohe Stromeffizienzen und Lichtausbeuten bei den benötigten Leuchtdichten aufweisen. Typische Werte für die Leuchtdichte sind hier 200 bis 300 cd/m² für Displayanwendungen und >1000 cd/m² für die Allgemeinbeleuchtung.

3.4 Farbort und Farbwiedergabe

Neben den optoelektronischen Kenndaten (Kapitel 3.3) spielt insbesondere bei Beleuchtungsanwendungen der Farbeindruck des Leuchtmediums eine entscheidende Rolle. Ausgangspunkt zur Bestimmung dieser Kenngröße ist ein Emissionsspektrum des Leuchtmittels. Ein gängiges Verfahren zur Darstellung der Emissionsfarbe ist die Abbildung des Spektrums auf die Normfarbtafel (Farbdreieck) der Commission internationale de l'Eclairage (CIE) in Abbildung 3.8. Der CIE-Farbraum gibt den für das menschliche Auge sichtbaren spektralen Farbbereich wieder.

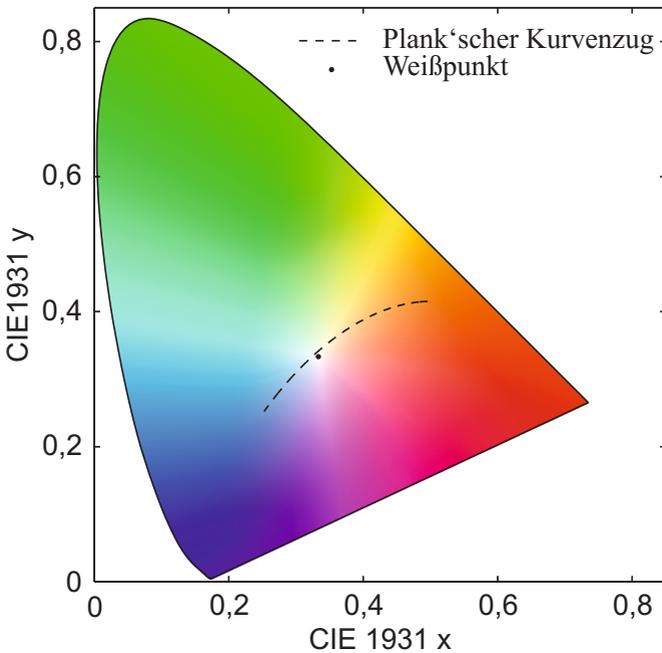


Abbildung 3.8: Normfarbtafel nach CIE 1931.

Der genaue Farbort einer Lichtquelle lässt sich anhand der x - und y -Koordinaten innerhalb des Farbdreiecks genau bestimmen. Die Koordinaten lassen sich über die Normfarbwerte X , Y und Z berechnen (Gleichung 3.13 bis 3.15).

$$X = k \cdot \int \phi(\lambda) \cdot \bar{x}(\lambda) \cdot d\lambda \quad (3.13)$$

$$Y = k \cdot \int \phi(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda) \cdot d\lambda \quad (3.14)$$

$$Z = k \cdot \int \phi(\lambda) \cdot \bar{z}(\lambda) \cdot d\lambda \quad (3.15)$$

k ist eine geeignete Normierungskonstante. $\phi(\lambda)$ entspricht der relativen spektralen Strahlungsfunktion, welche im Fall der OLED durch das Emissionsspektrum beschrieben wird. $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ und $\bar{z}(\lambda)$ stellen die Normspektralwertfunktionen (Abbildung 3.9) dar.

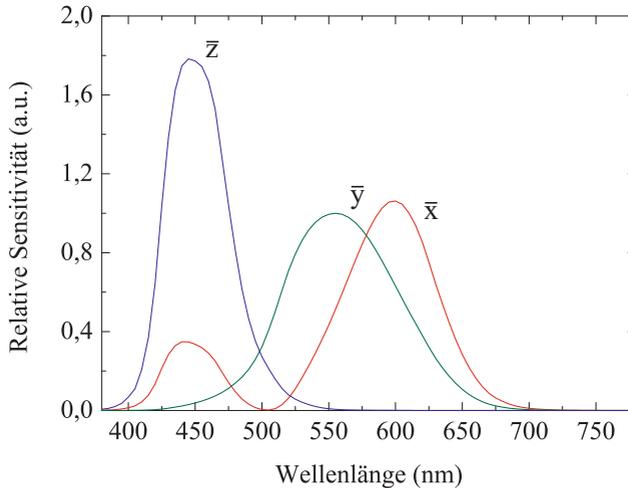


Abbildung 3.9: Standardisierte Normspektralwertfunktionen. Die Normspektralwertfunktion $\bar{y}(\lambda)$ entspricht der $v(\lambda)$ -Funktion für photopisches Sehen.

Die Koordinaten im CIE-Farbdreieck lassen sich gemäß der Gleichungen 3.16 und 3.17 bestimmen.

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad (3.16)$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad (3.17)$$

Die Normfarbwerte X, Y und Z lassen sich in andere Farbräume, wie z.B. einen RGB-Farbraum konvertieren. Im RGB-Farbraum geben die Zahlenwerte für R, G und B das Mischungsverhältnis von Rot, Grün und Blau an, um eine bestimmte Farbe darzustellen.

Neben dem Farbort spielt auch die Farbwiedergabe eine wichtige Rolle, die anhand des Farbwiedergabeindex (engl. Colour Rendering Index, CRI) quantifiziert wird. Der CRI ist ein Maß dafür, wie gut eine Lichtquelle Farben wiedergibt. Der CRI wird standardmäßig anhand von acht Testfarben bestimmt und lässt sich gemäß Norm 15.3:2004 Colorimetry (Commission internationale de l'Eclairage) berechnen.

Gerade bei der Entwicklung von weiß emittierenden OLEDs spielt die Farbwiedergabe eine entscheidende Rolle. Beispielsweise kann mittels zwei schmalbandig emittierender Leuchtmittel (orange und blau) eine weiße Lichtquelle realisiert werden, allerdings kann diese aufgrund eines niedrigen CRIs nur wenige Farben korrekt wiedergeben. OLED-Emitter zeichnen sich durch breite Emissionsspektren aus (Kapitel 2.1), weshalb sie für die Entwicklung von weiß emittierenden Leuchtquellen potenziell ideal geeignet sind. Heute wird daher intensiv an unterschiedlichsten Bauteilarchitekturen zur Erzeugung von Weißlicht geforscht.

3.5 Tandem-OLEDs

3.5.1 Erzeugung von Weißlicht

Der naheliegendste Ansatz zum Bau von OLEDs zur Erzeugung von Weißlicht ist der Einsatz von Copolymeren (Kapitel 2.4.1) oder Mischschichtsystemen. Bei

Copolymeren werden funktionale Gruppen bestimmter Emissionswellenlängen an das Rückgrat des Polymeres angehängt. Durch das richtige Verhältnis der Seitengruppen untereinander lassen sich so weiß emittierende Emmitter herstellen. Ein weiteres Konzept ist die Verwendung von Mischschichten. Hier werden die unterschiedlichen Emittiermaterialien nicht in einem Material kombiniert, sondern mittels Co-Verdampfung oder in Lösung miteinander „vermischt“. Die injizierten Ladungsträger gehen vorzugsweise auf den Emmitter mit den energetisch günstigsten Niveaus über. Der Anteil des Emitters mit der kleinsten Bandlücke (meist ein rot emittierendes Molekül) muss daher deutlich geringer sein, als der Anteil des Emitters mit der größeren Bandlücke. Solche Einschichtsysteme sind in der Bauteilherstellung zwar verhältnismäßig einfach, bringen allerdings im Fall von Copolymeren einen immensen Synthesaufwand mit sich. Zudem können durch das Mischsystem keine speziell auf einen Emmitter zugeschnittenen Injektions- oder Blockschichten eingesetzt werden, was diese Architekturen oftmals relativ ineffizient macht.

Ein weiteres Konzept sind die sogenannten Multi-Emissionsschichten. Hier werden die Emmitter nicht wie zuvor miteinander vermischt, sondern vielmehr übereinander abgedichtet. Dies hat den Vorteil, dass nun die unterschiedlichen funktionalen Schichten an das entsprechende Emittiermaterial angepasst werden können. Die Herausforderung dieser Architektur besteht in der Anpassung der unterschiedlichen Emitterschichten zueinander, da hierbei auf eine ausgeglichene Emission geachtet werden muss. Oftmals werden daher für ein effizientes Ladungsträgermanagement dünne Blockschichten zwischen die Emittiermaterialien integriert.

Will man die Leuchtdichte der OLED erhöhen, ist es notwendig mehr Ladungsträger in den Emmitter zu injizieren, was durch einen höheren Stromfluss durch die OLED realisiert werden muss. Dies wiederum führt z. B. aufgrund einer Temperaturerhöhung im Bauelement durch eine gleichzeitigen Erhöhung der nichtstrahlenden Verluste zu einer höheren Belastung der funktionalen Schichten, was sich in der Reduktion der Lebensdauer niederschlägt. Eine OLED-Architektur, welche die Erhöhung der Leuchtdichte bei gleichzeitig konstant bleibendem Strom und somit die Steigerung der Stromeffizienz erlaubt, ist die Tandem-Architektur. [52, 126, 127]

Tandem-OLEDs basieren im Gegensatz zu OLEDs mit Multi-Emissionsschicht nicht nur auf dem Stapeln von mehreren Emittern, sondern vielmehr auf dem Stapeln mindestens zweier vollständiger OLEDs (Abbildung 3.10 a), die über

eine Verbindungsstruktur seriell miteinander verbunden sind. [126, 128–132] Diese Verbindungsstruktur wird üblicherweise als charge generation layer oder Ladungsträger-Generationsschicht (CGL) bezeichnet. Die CGL gewährleistet somit die Versorgung der beiden Teil-OLEDs („obere“ und „untere“ OLED; Abbildung 3.10 a) mit Ladungsträgern und ist damit ein zentrale Bestandteil der Tandem-OLED.

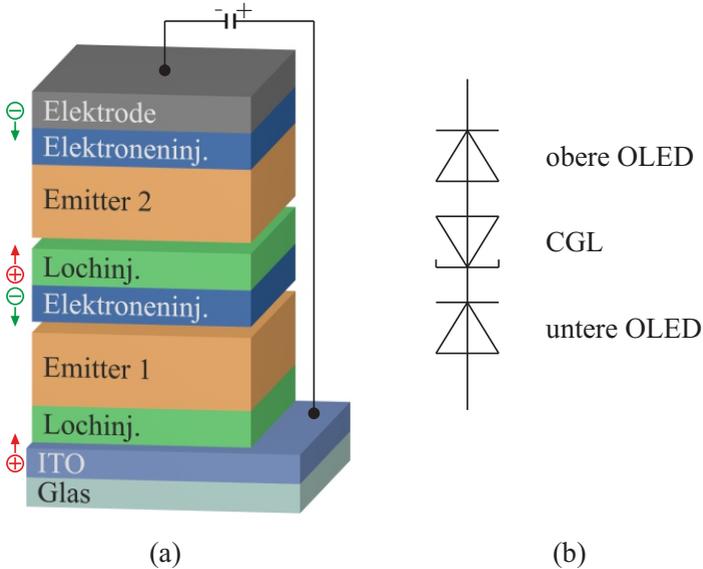


Abbildung 3.10: (a) Schematischer Aufbau einer Tandem-OLED: Zwei OLEDs werden mittels einer CGL seriell miteinander verbunden. Die CGL stellt sicher, dass bei angelegter Spannung ausreichend Ladungsträger in die obere und untere OLED injiziert werden. (b) Ersatzschaltbild einer Tandem-OLED. Die Teil-OLEDs werden durch eine Diode und die CGL durch eine Tunnel-Diode repräsentiert. [52]

3.5.2 Ladungsträgergenerationsschichten

Eine effiziente CGL muss in der Lage sein, Elektronen-Lochpaare voneinander zu trennen und in die angrenzenden Emissionsschichten zu injizieren. Die größte Herausforderung stellt dabei das Vermeiden eines zusätzlichen Spannungsabfalls über der CGL dar.

Aus der Literatur sind dünne metallische Filme für ihren Einsatz in CGLs bekannt, [130–135] allerdings absorbieren diese Licht im sichtbaren Bereich des Spektrums. Leitfähige Metalloxide sind dagegen in diesem Spektralbereich oftmals nahezu transparent, bringen allerdings Nachteile im Hinblick auf Applikationsverfahren mit sich. [131, 132] Hochleitfähige Metalloxide wie ITO oder ZnO:Al werden mittels Sputterprozessen abgeschieden. Zwar sind einige Materialschonende Sputterverfahren bekannt, [136–138] meist kommen dabei allerdings hohe kinetische Energien zum Einsatz, die dazu führen, dass die Moleküle in die darunter liegende, weiche organische Schicht eindringen können.

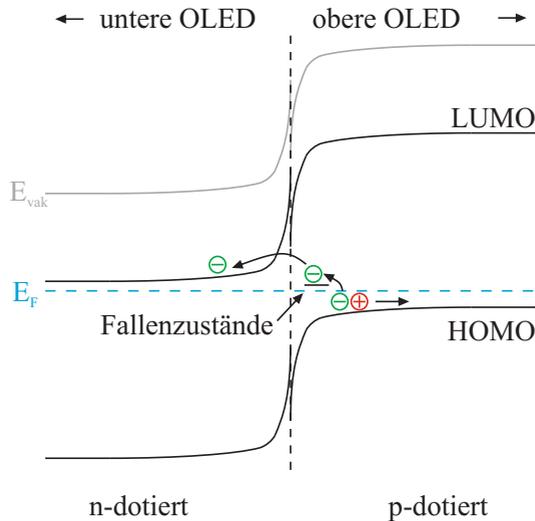


Abbildung 3.11: Schematische Darstellung der Bandstruktur einer CGL auf Basis eines pn-Übergangs: Durch die Bandverbiegung an der Grenzfläche zwischen p- und n-dotiertem Bereich, können die Ladungsträger die Verarmungszone durchtunneln. Oftmals wird der Tunnelmechanismus durch energetisch günstig liegende Fallenzustände begünstigt.

Ein wesentlich verbreiteterer Ansatz ist der Einsatz von n- und p-dotierten Materialien. [139–144] p-seitig kommen hier oftmals organische Lochtransportschichten zum Einsatz, die mit starken Akzeptoren dotiert werden. n-Seitig werden meist mit Alkalimetallen oder Alkalisalzen dotierte Elektronenleiter eingesetzt.

Durch die Verwendung eines pn-Übergangs in der CGL kommt es, wie in Abbildung 3.11 dargestellt, zu einer starken Bandverbiegung, so dass die Ladungsträger die Verarmungszone zwischen n- und p-dotierter Schicht durchtunneln können. Die Elektronen können so vom HOMO des p-dotierten in das LUMO des n-dotierten Halbleiters übergehen und anschließend in das LUMO der angrenzenden OLED injiziert und aufgrund des extern angelegten Feldes, abtransportiert werden. Oftmals wird dieser Prozess durch Fallenzustände an der Grenzfläche zwischen p- und n-dotierter Schicht begünstigt. [145]

Ein weiteres Konzept zur Realisierung der CGL ist der Einsatz von dünnen Schichten eines organischen Halbleiters mit tief liegendem LUMO wie HAT-CN₆, [146, 147] oder intrinsisch n-dotierte Übergangs-Metalloxiden mit hoher Austrittsarbeit. Typische Vertreter dieser Metalloxide sind die auch in dieser Arbeit eingesetzten Materialien MoO₃, V₂O₅ oder WO₃. Diese werden üblicherweise zwischen einer aufgedampften Elektroneninjectionsschicht (organische, n-dotierte Halbleiter oder dünne Alkalisalz/Metallschichten wie z. B. LiF/Aluminium (Al)) und einem organischen Lochleiter eingesetzt. [102, 127, 128, 134, 146, 148] Das Modell soll im Folgenden anhand des Energiediagramms in Abbildung 3.12 erläutert werden. [127, 149]

Das Übergangsmetalloxid WO₃ wird auf eine n-dotierte BPhen:Cs₂CO₃ Schicht appliziert, gefolgt von einer Lochtransportschicht aus TCTA. Für die Funktion der CGL sind alle drei Schichten notwendig, wobei die eigentliche Ladungsträgertrennung nicht an der BPhen:Cs₂CO₃/WO₃ sondern an der WO₃/TCTA Grenzfläche stattfindet.

Aufgrund des Angleichens der Fermi-niveaus kommt es an der BPhen:Cs₂CO₃/WO₃ Grenzfläche zur Ausbildung einer Raumladungszone in der BPhen:Cs₂CO₃-Schicht, was wiederum die Generation von Ladungsträgern unterbindet. Allerdings bildet sich aufgrund der hohen Differenz der Austrittsarbeiten nur eine schmale Energiebarriere aus, welche die Ladungsträger mittels thermionischer Feldemission durchtunneln und so vom Leitungsband des Metalloxids in das LUMO der organischen Elektroneninjectionsschicht (hier: BPhen:Cs₂CO₃) übergehen können. Um diesen Vorgang effizient zu gestalten, darf eine kritische Schichtdicke von Elektroneninjectionsschicht und Metalloxid nicht unterschritten werden, da sonst die vollständige Ausbildung der Raumladungszone nicht gewährleistet werden kann. [127, 149]

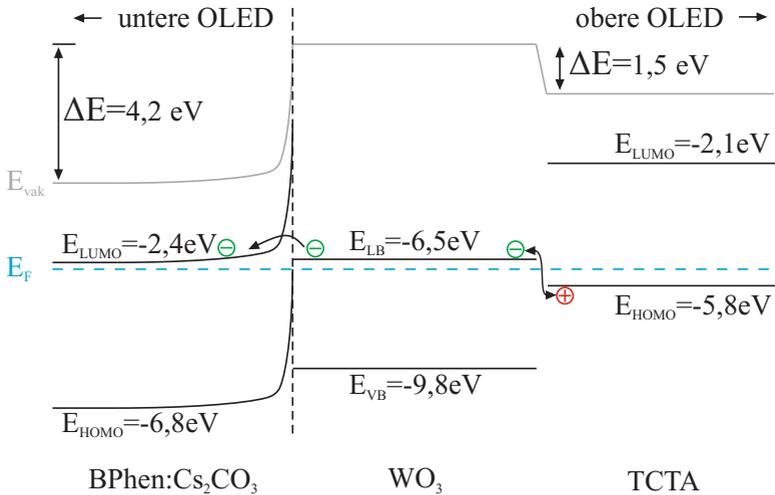


Abbildung 3.12: Bandstruktur einer vakuum prozessierten CGL aus BPhen:Cs₂CO₃/WO₃: Elektronen können vom HOMO des TCTA auf das Leitungsband des WO₃ übergehen. Die Schicht aus BPhen:Cs₂CO₃ vereinfacht die Injektion der Elektronen in das LUMO der angrenzenden Schicht. [127, 149]

Untersuchungen haben gezeigt, dass sich am WO₃/TCTA Interface ein starker Dipol ausbildet. Mittels UPS (siehe Kapitel 5.5.2) konnte eine geringe Energiebarriere zwischen Leitungsband des WO₃ und HOMO des TCTA gemessen werden, was wiederum einen Elektronentransport begünstigt. Durch den Übergang der Elektronen vom HOMO des TCTA in das Leitungsband des Metalloxides bleiben somit Löcher im TCTA zurück, welches durch das externe elektrische Feld in Richtung der oberen OLED abtransportiert werden kann. Das Elektron wird über die BPhen:Cs₂CO₃-Schicht in das LUMO der unteren OLED injiziert und ebenfalls abtransportiert. [127, 149]

3.5.3 Aufbau und Funktionsprinzip

Integriert man nun gemäß Abbildung 3.10 die CGL in eine Tandem-OLED, erhält man, wie bereits erwähnt, eine serielle Verschaltung zweier OLEDs. Abbildung 3.10 b veranschaulicht dies anhand eines vereinfachten Ersatzschaltbildes. Die

OLEDs werden durch die beiden Dioden repräsentiert, während die CGL durch eine Tunneldiode vereinfacht dargestellt werden kann. [52] Das Funktionsprinzip einer Tandem-OLED lässt sich für den Fall eines dotierten pn-Übergangs anhand eines vereinfachten Banddiagramms veranschaulichen (Abbildung 3.13).

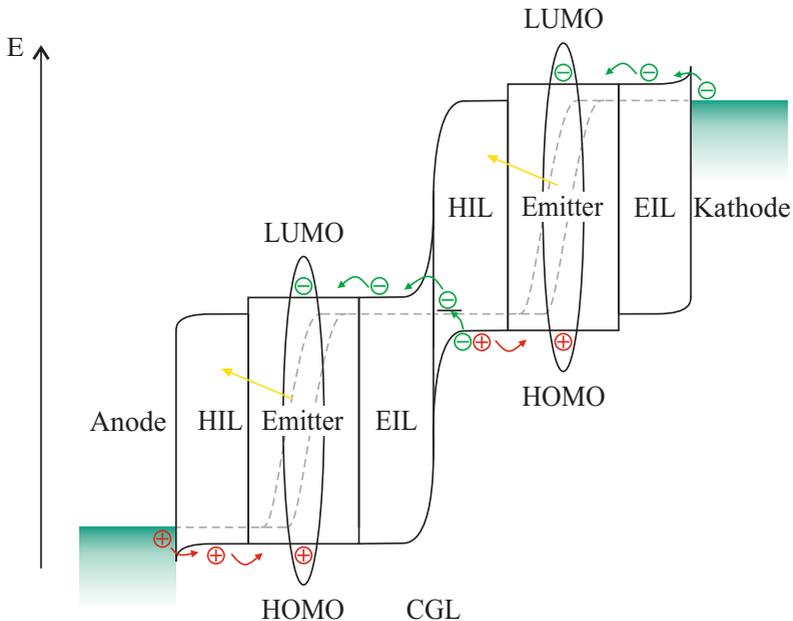


Abbildung 3.13: Funktionsprinzip einer Tandem-OLED. Durch den großen Unterschied der Fermienergie der Loch- und Elektroneninjektionsschicht, können die Ladungsträger effizient aus der CGL in die angrenzenden Schichten tunneln. Fallenzustände an der Grenzfläche zwischen Loch- und Elektroneninjektionsschicht können sich positiv auf den Tunnelprozess auswirken.

Beim Anlegen einer externen Spannung werden Löcher über die Anode und die Elektronen über die Kathode in die angrenzenden OLEDs injiziert. Gleichzeitig werden Ladungsträger in der CGL getrennt und die Elektronen in die untere bzw. die Löcher in die obere OLED injiziert. Somit werden im Idealfall aus einem injizierten Elektron zwei Photonen erzeugt. Man spricht daher auch von einer „Multi-Photon-Emission OLED“. Während aufgrund der Serienschaltung (Abbildung 3.10 b) durch beide OLEDs der selbe Strom fließt, fällt an jeder

Diode eine Spannung ab. Im Fall einer idealen CGL (Spannungsabfall = 0) ergibt sich somit die Gesamtspannung aus der Addition der Einzelspannungen. Vergleicht man nun die Einzel-OLED mit der einer Tandem-OLED, ergibt sich bei konstantem Strom eine erhöhte Leuchtdichte. Werden identische OLEDs gestapelt, ist die Stromeffizienz einer Tandem-OLED somit maximal doppelt so hoch wie die einer entsprechenden Einzel-OLED. Betrachtet man neben der Stromaufnahme die Leistung, so erhält man für die Tandem-OLED zwar die doppelte Spannung, bei konstanter Leuchtdichte aber nur den halben Strom im Vergleich zur Einzel-OLED. Somit ist die Leistung bei definierter Leuchtdichte gemäß Gleichung 3.18 und damit auch die Lichtausbeute identisch.

$$P_{Tandem} = 2 \cdot U_{Diode} \cdot \frac{I}{2} = U_{Diode} \cdot I = P_{Einzel} \quad (3.18)$$

Der geringere Strom wirkt sich positiv auf die Lebensdauer der OLEDs aus. [130, 150] Diez *et. al.* haben durch Simulationen auf Basis der OSRAM ORBEOS™ CDW-031 gezeigt, [151] dass sich die LT_{50} -Lebensdauer (Zeit bis die Leuchtdichte auf 50% des Ausgangswertes gefallen ist) bei einer Leuchtdichte von 1000 cd/m^2 von 5000 h in Einzel-OLEDs auf über 14.000 h in Tandem-OLED steigern lässt. Erweitert man die Tandem-OLED um weitere Emissionseinheiten, so lässt sich die Lebensdauer weiter steigern (bis zu 40.000 h bei vier Emissionseinheiten). [52].

Neben der höheren Lebensdauer, bringt die Tandem-OLED weitere Vorteile mit sich: Der Flächenwiderstand der üblichen ITO-Elektrode ist mit $\approx 12 \Omega/\square$ verhältnismäßig hoch, weshalb sich speziell bei großflächigen Anwendungen ein Gradient in der Leuchtfläche beobachten lässt. Aufgrund der geringen Ströme in Tandem-Bauteilen, verlieren die lateralen Verluste über der ITO-Elektrode an Bedeutung, woraus eine deutlich homogenere Leuchtfläche resultiert.

4 OLED-Präparation

4.1 Reinraumlabor

Organische Bauelemente sind meist nur wenige hundert Nanometer dick, weshalb bereits mikroskopische Verunreinigungen zu einer Beschädigung der Bauelemente führen. Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Bauelemente wurden daher überwiegend im Reinraumlabor des Lichttechnischen Instituts am Karlsruher Institut für Technologie hergestellt und charakterisiert.

Das Reinraumlabor ist in drei Räume aufgeteilt, die nach unterschiedlichen Reinheitsklassen spezifiziert sind. Im Raum der Reinheitsklasse 100.000 (≤ 100.000 Partikel pro Kubikfuß mit einer Größe von $\leq 0,5 \mu\text{m}$) wurden die verwendeten Substrate geätzt und zugeschnitten. Die Reinigung der Substrate erfolgte mittels eines Ultraschallbades und verschiedenen Lösemitteln in einem Raum mit einer Reinheitsklasse von 1.000. Dieser Raum weist an den Plätzen zur Nassprozessierung eine lokale Reinheitsklasse von 100 auf, weshalb hier ambient prozessierte Schichten hergestellt wurden. Die Prozessierung luftsensitiver Schichten, sowie die Charakterisierung der fertigen Bauteile fanden in einer Stickstoff-Schutzgasatmosphäre, in sogenannten Handschuhboxen (engl. glovebox) bei einer Reinheitsklasse von 100 statt.

4.2 Aufschleudern

Ein einfaches und für den Labormaßstab vollkommen ausreichendes Beschichtungsverfahren ist das sogenannte Aufschleudern (engl. spincoating). Dabei wird ein Substrat mittig auf einen Chuck gelegt und durch ein Vakuum fixiert. Anschließend wird eine Lösung mit einer Pipette auf das Substrat aufgebracht. Das

Substrat kann nun mit einer definierten Beschleunigung auf eine zuvor eingestellte Endgeschwindigkeit beschleunigt werden. Durch die dabei auftretenden Fliehkräfte wird ein Nassfilm gebildet, der im weiteren Prozessverlauf trocknet. Die so entstandene Schicht hängt in guter Näherung gemäß Gleichung 4.1 von der Umdrehungsgeschwindigkeit (U) und der Konzentration (c) der Lösung ab.

$$d \propto \frac{c_g/l}{\sqrt{U}} \quad (4.1)$$

4.3 Horizontal-Dipping

Das Horizontal-Dipping (H-Dipping) unterscheidet sich grundsätzlich vom Spincoating-Prozess. Während sich der Aufschleuderprozess ideal für den Labormaßstab eignet, ist der H-Dipping-Prozess näher an der Hochskalierung der Bauteil-Herstellung. Beim H-Dipping wird ähnlich wie beim Rakeln ein Applikator (Beschichtungsstab) in einer definierten Höhe über das zu beschichtende Substrat bewegt. Im Gegensatz zum Spincoating-Prozess wird hier die Lösung nicht direkt auf das Substrat appliziert, sondern in den Spalt zwischen Substrat und Beschichtungsstab. Aufgrund der Kapillarwirkung bildet sich gemäß Abbildung 4.1 ein Meniskus aus, der dem Stab nachgezogen wird und so einen Nassfilm auf dem Substrat hinterlässt. Die Trocknung des Nassfilms kann durch eine beheizbare Platte beschleunigt werden.

Die Dicke des Nass- bzw. später des Trockenfilms hängt dabei vor allem von der Kapillarzahl C_a der Lösung ab. Die Kapillarzahl berechnet sich nach Gleichung 4.2 aus der Viskosität μ , der Beschichtungsgeschwindigkeit ν und der Oberflächenspannung σ .

$$C = \frac{\mu\nu}{\sigma} \quad (4.2)$$

Für eine Kapillarzahl $C_a \ll 1$ und unter der Annahme einer Newton'schen Flüssigkeit, kann die Schichtdicke des so applizierten Trockenfilms nach Gleichung 4.3 berechnet werden.

$$h = 1,34 \cdot \left(\frac{\mu\nu}{\sigma}\right)^{2/3} \cdot R_d \cdot k \quad (4.3)$$

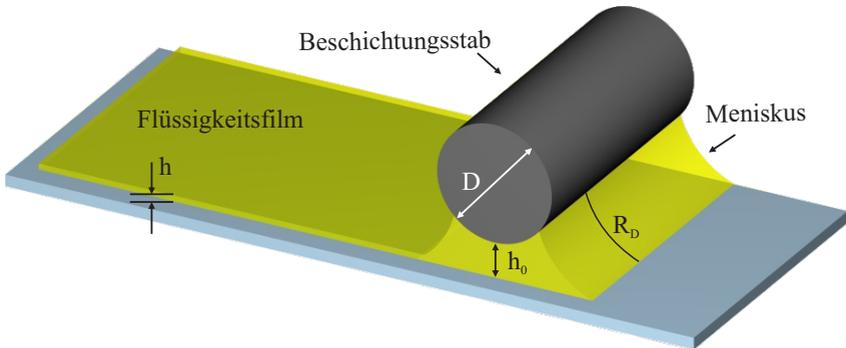


Abbildung 4.1: Beim H-Dipping wird ein Beschichtungsstab mit einer definierten Beschleunigung und Geschwindigkeit (hier von links nach rechts) in einer zuvor festgelegten Höhe über das Substrat bewegt. Unter dem Stab bildet sich ein Meniskus, welcher für die Ausbildung eines homogenen Flüssigkeitsfilms auf dem Substrat sorgt.

Dabei ist k das Verhältnis zwischen Nass- und Trockenfilmdicke. R_D ist der Radius des Meniskus, welcher sich aus dem Durchmesser D und der Höhe h_0 des Beschichtungsstabs ergibt. Unter der Annahme, dass sich während der Beschichtung der Radius des Meniskus nicht ändert, kann Gleichung 4.3 mit 4.4 zu 4.5 vereinfacht werden.

$$c_{Material} = 1,34 \cdot \left(\frac{\mu}{\sigma}\right)^{2/3} \cdot R_d \cdot k \approx \textit{konstant} \quad (4.4)$$

$$h = v^{2/3} \cdot c_{Material} \quad (4.5)$$

Die Materialkonstante $c_{Material}$ kann experimentell aus einer Testbeschichtung bei beliebiger konstanter Geschwindigkeit und einem anschließenden Messen der Schichtdicke ermittelt werden. Mit der so ermittelten Materialkonstante lassen sich für alle folgenden Beschichtungen mit derselben Lösung die zu erwartenden Schichtdicken berechnen. Beschleunigt man den Beschichtungsstab während des Applizierens exponentiell, kann die Schichtdicke des resultierenden Films linear vergrößert werden.

Zum Applizieren keilförmiger Schichten, steht am Lichttechnischen Institut (LTI) eine in eine Handschuhbox integrierte Weiterentwicklung eines kommerziell

erhältlichen Filmziehgerätes (Zehntner ZAH2300) zur Verfügung, welches den Eingriff in die Steuerung der angelegten Antriebsspannung erlaubt. Durch eine ansteigende Antriebsspannung lässt sich so ein beschleunigtes Bewegungsprofil realisieren.

4.4 Vakuumsublimation

Die in dieser Arbeit verwendeten metallischen Gegenelektroden werden thermisch verdampft. Hierzu wurde eine Hochvakuum-Aufdampfanlage des Typs Spectros der Firma Kurt J. Lesker verwendet. Der Vakuumrezipient ist mit einem dreistufigen Pumpensystem ausgestattet (TRIVAC D 40B Drehschieberpumpe, Leybold HiCone60 Turbomolekularpumpe, Cryogenics Cryo-Pumpe) und erreicht einen Arbeitsdruck von ca. 10^{-6} mbar.

Metalle sowie Dielektrika werden mit stromgeregelten (0 bis 400 A) Widerstandsverdampfern sublimiert. Zudem können organische Materialien mittels vier temperaturgeregelten Effusionszellen, von denen sich zur Co-Verdampfung maximal zwei gleichzeitig betreiben lassen, verdampft werden.

Das Aufdampfen organischer Schichten wurde in dieser Arbeit hauptsächlich zum Applizieren von organischen Ladungsträgerblockschichten oder zur Herstellung von vollständig sublimierten Referenzbauteilen verwendet.

4.5 Probengeometrie und Strukturierung

Zur Herstellung der OLEDs kamen verschieden Substrate zum Einsatz, die mit einem lithographischen Prozesses strukturiert wurden. Hierzu wurden ITO-beschichtete Glassubstrate mittels eines Glasschneiders in die entsprechende Größe geschnitten und in einem Ultraschallbad für jeweils zehn Minuten in Aceton, und Isopropanol gereinigt. Anschließend werden die gereinigten Substrate für 20 min bei 150°C getrocknet und letzte organische Rückstände durch eine zweiminütige Behandlung mit O_2 -Plasma entfernt.

Der für die Strukturierung verwendete Photolack (ma-P 1215; micro resist technology GmbH) wird mittels Aufschleudern aufgebracht und vor der Belichtung

bei 100 °C ausgeheizt (prebake). Dieser Schritt dient der Desorption des Lösemittels und stabilisiert so die Lackschicht. Die Belichtung findet in einem UV-Volumenbelichter für 60 s bei 1, 5 mW/cm² (UV) statt. Zur Strukturierung wird eine Schatten-Folienmaske verwendet.

Das Entwickeln findet anschließend in einem Entwicklerbad (ma-D 332/S; micro resist technology GmbH; 35 s) statt. Bevor die Substrate zur Strukturierung für 7 min in eine 37 %ige Salzsäure gelegt werden, werden diese zur Verstärkung der photochemischen Reaktion bei 100 °C für 180 s ausgeheizt (postbake).

Vor der Beschichtung der Substrate mit unterschiedlichen organischen Materialien, werden diese zehn Minuten in Aceton und Isopropanol gereinigt, gefolgt von einer erneuten Behandlung im O₂-Plasma. Neben der Reinigung dient das O₂-Plasma der Polarisation der ITO-Oberfläche, was zu einem besseren Benetzungsverhalten polarer Lösungen, wie z. B. der Lochinjektionsschicht Poly(3,4-ethylenedioxythiophen):Poly(styrenesulfonat) (PEDOT:PSS), führt.

4.5.1 Standardsubstrat für OLEDs mit Indium-Zinn-Oxid Elektrode

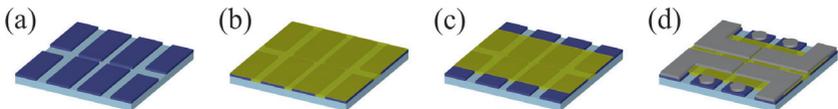


Abbildung 4.2: (a) ITO-Struktur, auf der (b) die unterschiedlichen funktionalen Schichten appliziert wurden. (c) Für eine Kontaktierung der OLEDs müssen die ITO-Kontakte mechanisch freigelegt werden. Anschließend wird die Gegenelektrode (d) mittels thermischer Sublimation abgeschieden.

Das in dieser Arbeit genutzte quadratische Standardsubstrat besitzt eine Kantenlänge von 25 mm. Jedes Substrat ist mit vier elektrisch separierten OLEDs ausgestattet. Abbildung 4.2 a zeigt das strukturierte ITO. Nach der Applikation der organischen Schichten auf die Substrate (Abbildung 4.2 b), müssen vor dem Aufdampfen der Metallelektrode die Kontakte mechanisch freigelegt werden. Dies geschieht durch vorsichtiges entfernen der Schichten mit einer Pinzette (Abbildung 4.2 c). Die Gegenelektrode wird mit der in Kapitel 4.4 beschriebenen

Aufdampfanlage aufgedampft. Die Strukturierung erfolgt über eine Schattenmaske gemäß Abbildung 4.2 d. Die aktive Fläche der einzelnen OLEDs beträgt jeweils $(5 \times 5) \text{ mm}^2$.

Um die exakte Größe der aktiven Fläche zu gewährleisten, kreuzen sich Anoden und Kathoden (Abbildung 4.2). So kann im Rahmen einer Toleranz der Substratgröße von $\pm 0.5 \text{ mm}$ gearbeitet werden, ohne die Größe der aktiven Fläche zu beeinflussen.

4.5.2 Indium-Zinn-Oxid Elektrode für OLEDs mit keilförmigen Schichten

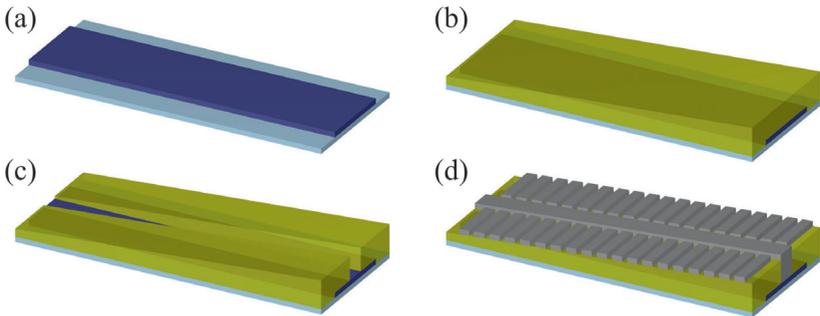


Abbildung 4.3: Für die Herstellung von OLEDs mit keilförmigen funktionalen Schichten wurde die in (a) gezeigte ITO-Struktur verwendet. Auf diese Struktur werden nun (b) die unterschiedlichen funktionalen Schichten appliziert. (c) Zur späteren Kontaktierung der OLED müssen die ITO-Kontakte mechanisch freigelegt werden. Anschließend wird die Gegenelektrode (d) mittels thermischer Sublimation abgeschieden.

Zur Herstellung von keilförmigen Schichten mittels H-Dipping (siehe Kapitel 4.3) wurde das in Abbildung 4.3 a gezeigte Substrat verwendet. Hierzu wurde wie bereits beschrieben durch Photolithographie und chemisches Ätzen der $(75 \times 15) \text{ mm}^2$ breite ITO-Steifen strukturiert. Anschließend können beliebige Schichten mit variabler oder konstanter Schichtdicke aufgebracht werden (Abbildung 4.3 b).

Aufgrund der langen Zuleitung durch das ITO und dessen gleichzeitig relativ niedriger Leitfähigkeit ($12 \Omega/\square$) wird mittig ein Metallstreifen auf das ITO auf-

gedampft, um die Leitfähigkeit der Elektrode zu erhöhen. Vor dem Aufdampfen mussten daher die organischen Schichten, wie in Abbildung 4.3 c dargestellt, mechanisch entfernt werden. Anschließend kann das Metall durch eine Schattenmaske gemäß Abbildung 4.3 d aufgedampft werden.

Die einzelnen OLEDs weisen eine aktive Fläche ($2 \times 4,5$) mm² auf. Zur Überprüfung der Messdaten sowie einer erhöhten Statistik werden pro Substrat für jede Schichtdicke zwei OLEDs gefertigt.

4.5.3 Design der vollständig flüssigprozessierten OLEDs

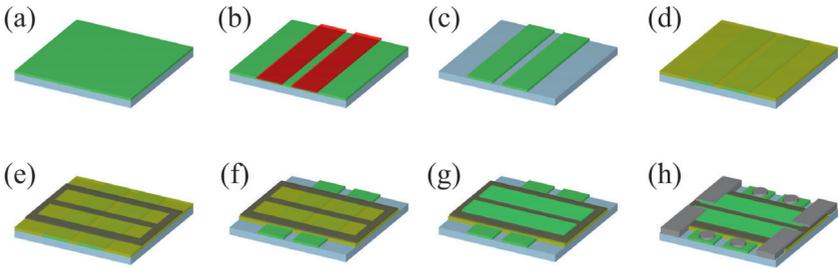


Abbildung 4.4: Für die Herstellung vollständig flüssigprozessierter OLEDs muss zunächst (a) die auf dem Glas abgeschiedenen hochleitfähige Schicht gemäß (b) mit einem Adhäsionsklebeband abgeklebt und gemäß (c) strukturiert werden. (d) Auf das strukturierte Substrat werden nun die unterschiedlichen funktionalen Schichten abgeschieden. (e) Durch Aufbringen eines weiteren Strukturierungsaufklebers kann (f) die Polymerelektrode durch ein Lösemittel freigelegt und (g) die Gegenelektrode aufgebracht werden. Um ein Ablösen der funktionalen Schichten beim Abziehen zu verhindern und eine exakte Leuchtfläche zu definieren, verbleibt der Aufkleber auf dem Substrat. (h) Für eine bessere Kontaktierung wird an den eigentlichen Kontaktpunkten eine metallische Schicht aufgedampft. Diese hat keinen Einfluss auf die optoelektronischen Eigenschaften der OLED.

Für die Herstellung einer vollständig flüssigprozessierten OLED wurde ein vergleichbares Design verwendet wie für die ITO-basierenden OLEDs (Kapitel 4.5.1). Zur Strukturierung der Elektroden wurden speziell angefertigte Aufkleber und das aus der Waferherstellung bekannte „Dicing tape“ verwendet, dass

aufgrund von Adhäsionskräften auf dem Untergrund haftet und somit keinen zusätzlichen Klebefilm benötigt. Dies bringt den Vorteil, dass es rückstandslos entfernt werden kann.

Zur Herstellung der Elektrode wurde zunächst, gemäß Abbildung 4.4 a, ein hochleitfähiges Polymer flächig appliziert und anschließend zur Strukturierung der Elektrode gemäß Abbildung 4.4 b mit Dicing Tape „beklebt“. Nach dem Entfernen des überflüssigen Materials mit in Lösemittel getränkten Reinigungsstäbchen, bleibt die in Abbildung 4.4 c dargestellte Struktur zurück.

Auf diese können nun gemäß Abbildung 4.4 d die unterschiedlichen funktionalen Materialien abgeschieden werden. Zu beachten ist, dass hier die Elektrode später nicht mechanisch freigelegt werden kann, da sonst die Polymerelektrode beschädigt werden würde. Um diese freizulegen wird zunächst ein Aufkleber angebracht, der später zur Strukturierung der Gegenelektrode verwendet wird (Abbildung 4.4 e). Analog zum Strukturierungsprozess der auf dem Glas applizierten Elektrode können mit einem in Lösemittel getränktem Reinigungsstäbchen die funktionalen Schichten am Rand des Substrates abgelöst werden (Abbildung 4.4 f).

Die Gegenelektrode lässt sich nun durch den Aufkleber strukturiert abscheiden (Abbildung 4.4 g). Dieser verbleibt anschließend auf dem Substrat, um eine Beschädigung der darunterliegenden Schichten durch Ablösung zu vermeiden.

Elektrode und Gegenelektrode überlappen sich und definieren eine aktive Fläche von $(5 \times 5) \text{ mm}^2$. Zur besseren Kontaktierung können optional, wie in Abbildung 4.2 h dargestellt, metallische Kontaktflächen aufgedampft werden. Zu beachten ist, dass diese ausschließlich eine bessere Kontaktierung ermöglichen und keinen Einfluss auf die eigentlichen optoelektronischen Kenndaten der OLEDs nehmen.

5 Charakterisierungstechniken

5.1 Mikroskopie

5.1.1 Lichtmikroskopie

Zur Darstellung makroskopischer Oberflächenstrukturen kam im Rahmen dieser Arbeit ein Lichtmikroskop des Typs Axioplan 2 der Firma Zeiss zum Einsatz. Beim Axioplan 2 handelt es sich um ein sogenanntes Auflichtmikroskop. Das Licht wird über eine Blende auf die Probe fokussiert und von dort aufgrund der Reflexion der Probe reflektiert. Abschließend wird das Licht über eine Kamera, bzw. das Okular, detektiert.

Die maximal mögliche Auflösung hängt dabei von der Wellenlänge des verwendeten Lichtes, sowie von der Apertur des Mikroskops ab. Die hier verfügbaren Objektive ermöglichen eine Vergrößerung von 2,5 fach sowie 5, 10, 20, 50 fach und 100 fach.

5.1.2 Rasterelektronenmikroskopie

Die Auflösung nanoskaliger Strukturen ist mit dem Lichtmikroskop nicht möglich. Alternativ lassen sich Rasterelektronenmikroskop (REM) Aufnahmen anfertigen. Hierzu kam ein REM der Firma Zeiss vom Typ Supra 55 VP zum Einsatz.

Beim REM wird ein Elektronenstrahl zeilenweise über die Probe geführt. Dieser schlägt Sekundärelektronen aus der Probenoberfläche heraus, welche an einem oberhalb des abzubildenden Objektes angebrachten, ringförmigen Detektor (hier: Inlens-Detektor) detektiert werden. Jedem Messpunkt kann durch die Anzahl der gemessenen Sekundärelektronen eine Graustufe zugeordnet werden, woraus

letztlich das topographische Bild entsteht. Da der Elektronenbeschuss zur Aufladung der Probe führt, welche die gemessene Intensität der Sekundärelektronen überlagert, müssen die Schichten eine gewisse Leitfähigkeit aufweisen, um die so entstandene Ladung abführen zu können. Die Elektronen dringen bei der Messung nur wenige Nanometer in die Probenoberfläche ein, weshalb das REM eine detaillierte Aufnahme der Topographie der Probe wiedergibt.

5.1.3 Raster-Transmissionselektronenmikroskopie

Das Funktionsprinzip des Raster-Transmissionselektronenmikroskop (STEM) ist ähnlich zum REM (siehe Kapitel 5.1.2). Im Gegensatz zum REM werden hier allerdings nicht die reflektierten Sekundärelektronen, sondern die transmittierten Elektronen detektiert. Diese werden ähnlich zum REM anhand ihrer Intensität unterschiedlichen Graustufen zugeordnet. Aufgrund der Elektronenabsorption im Material können hier nur sehr dünne Schichten (<100 nm) betrachtet werden.

Speziell bei der Flüssigprozessierung organischer Schichten kann es aufgrund des Einflusses der Lösemittel der Folgeschichten zur Vermischung der einzelnen funktionalen Schichten kommen. Um die Schichten abzubilden, muss nicht die Topographie, sondern der Querschnitt der Probe untersucht werden. Hierzu werden oftmals mit einer sogenannten Focused Ion Beam (FIB) dünne Lamellen (siehe Kapitel 5.1.4) aus der Probe herausgeschnitten und im STEM betrachtet.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein STEM der Firma FEI des Typs Titan 80-300 verwendet.

5.1.4 Focused Ion Beam

Die FIB (deutsch: Ionenfeinstrahlanlage oder auch fokussierter Ionenstrahl) arbeitet ähnlich wie das REM, auch hier wird die Probe zeilenweise abgerastert. Im Gegensatz zum REM kommt bei der FIB kein Elektronenstrahl sondern ein Ionenstrahl zum Einsatz. Die beim Abrastern der Oberfläche austretenden Sekundärelektronen werden wiederum analog zum REM detektiert und anhand ihrer Intensität in ein Graustufenbild überführt. Aufgrund der guten Erzeugbarkeit kommen bei der FIB meist Gallium (Ga)-Ionen zum Einsatz. Die Intensität des Strahlstroms kann mittels verschiedener Blenden reduziert werden. Mit dem so

regelbaren Ionenstrahl können nun einzelne Lamellen aus der Probe herausgeschnitten und anschließend auf einem Probeträger positioniert werden. Zum „groben“ Abtragen des Materials kommen hohe und zum „feinen“ Abtragen (polieren) niedrige Strahlströme zum Einsatz.

Bei der hier verwendeten Ionenfeinstrahlanlage handelt es sich um eine Strata 400S der Firma FEI.

5.2 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

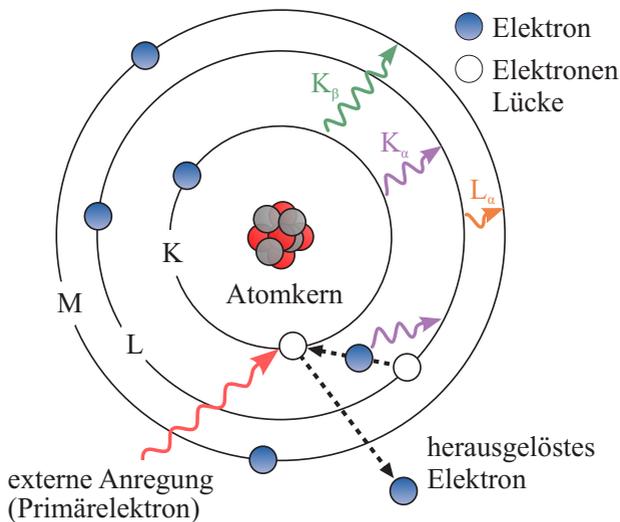


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Anregung mit einem Primärelektronenstrahl bei der EDX: Ein Primärelektron löst ein Elektron aus einer atomkernnahen Schale heraus. Die Lücke wird anschließend von einem vom Kern weiter entfernten Elektron besetzt. Die dabei frei werdende Energie wird als Röntgenquant abgegeben.

Die EDX ist ein klassisches Verfahren zur Analyse oberflächennaher Bereiche (bis $5 \mu\text{m}$) hinsichtlich der atomaren Zusammensetzung von Festkörpern, dünner Schichten oder auch der zuvor mit der FIB (Kapitel 5.1.4) hergestellten und mit dem STEM (Kapitel 5.1.3) abgebildeten Lamellen.

Beim EDX wird die Probe mit energiereichen Primärelektronen bestrahlt. Diese stoßen gemäß Abbildung 5.1 ein Elektron aus einer atomkernnahen Schale heraus. Die so entstandene Elektronenlücke wird anschließend von einem Elektron aus einer vom Atomkern weiter entfernten Schale besetzt, das somit einen energetisch günstigeren Zustand einnimmt. Die bei diesem Prozess freiwerdende Energie wird als charakteristisches Röntgenquant (Photon) abgegeben. Die Analyse der im Röntgenspektrum enthaltenen Spektrallinien erlaubt die Bestimmung der Elementzusammensetzung der Probe. Die örtliche Auflösung des EDX hängt dabei stark vom Durchmesser des Primärelektronenstrahls ab. [152]

Die EDX Analysen wurden zum einem in Kooperation mit dem Laboratorium für Elektronenmikroskopie (LEM) an einem FEI Strata 400S REM mit einem Bruker XFlash 5010 Detektor und zum anderen am Institut für Nanotechnologie (INT) an einem FEI Titan 80-300 mit S-UTW EDX-Detektor durchgeführt.

5.3 Taktile Profilometrie

Organische Schichten weisen meist eine Dicke von nur wenigen Nanometern auf. Zum Messen der Schichtdicke derartig dünner Schichten kommt ein taktiles Profilometer des Typs Dektak XT der Firma Bruker zum Einsatz.

Das Profilometer rastert dabei mittels einer Dimantnadel (engl. Stylus) die Oberfläche der Probe ab. Fügt man der Schicht einen Kratzer zu und fährt mit dem Stylus darüber hinweg, taucht dieser in den Kratzer ein und es lässt sich so aus dem resultierenden Höhenprofil die Tiefe des Kratzers und somit die Dicke der applizierten Schichten bestimmen. Der Anpressdruck des Stylus kann zwischen 1 und 15 mg eingestellt werden und spielt eine entscheidende Rolle, da organische Materialien oftmals sehr „weich“ sind. Ein hoher Anpressdruck kann deshalb dazu führen, dass der Stylus die Oberfläche zerkratzt und es so zu Fehlern in der Bestimmung der Schichtdicke kommt.

Gerade niedermolekulare Verbindungen sind oftmals so „weich“, dass selbst der minimale Anpressdruck die Schichten noch beschädigt. Dies kann durch das thermische Aufdampfen einer metallischen Schicht flächig über die Schicht und den Kratzer verhindert werden.

5.4 Rasterkraft- und Kelvin-Sonden Mikroskopie

Bei der Rasterkraftmikroskopie (engl. Atomic Force Microscope (AFM)) wird ähnlich zum Profilometer (Kapitel 5.3) die Oberfläche abgerastert. Im Gegensatz zum Profilometer entsteht hier allerdings nicht nur ein Höhenprofil entlang einer einzelnen Linie (eindimensional), sondern einer ganzen Fläche (zweidimensional). Darüber hinaus weist das AFM eine wesentlich höhere Auflösung bis in den unteren Nanometerbereich auf.

Das AFM nimmt das Oberflächenprofil mittels eines Federbalkens (engl. Cantilever) auf. Dieser wird gemäß Abbildung 5.2 bei der Messung mit einem Laser bestrahlt und die Reflektion mit einem Photodiodenarray (Quadrantendetektor) detektiert. Aufgrund der Interaktion des Cantilevers mit der Probenoberfläche sowie durch atomare Kräfte (z.B. Kapillarkräfte oder van der Waals Interaktion) entsteht eine Änderung des detektierten Signals an der Photodiode.

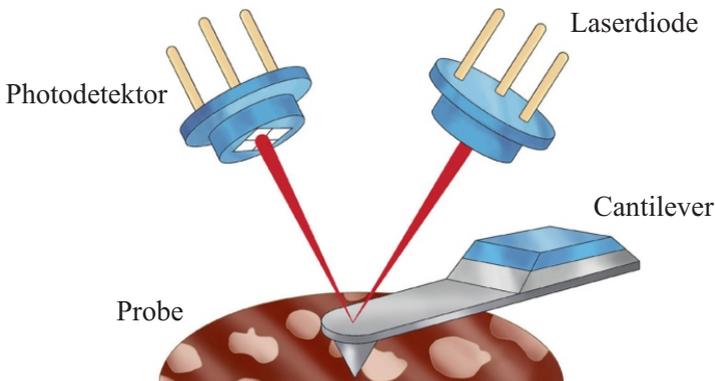


Abbildung 5.2: Die Laserdiode ist auf den Cantilever gerichtet. Aus dem Reflexionssignal am Photodetektor kann auf die Auslenkung des Cantilevers geschlossen werden. [153]

Zur Abbildung der Proben topographie wurde ein Bruker Dimension Icon mit einem ScanAsyst-Air Cantilever verwendet. Die Abtastung der Oberfläche erfolgte mittels des von Bruker entwickelten Peak Force Tapping™ (PFT)-Modus. Der PFT-Modus unterscheidet sich zum herkömmlichen Tapping-Modus vor

allem in der Anregungsfrequenz des Cantilevers. Während im Tapping-Modus der Cantilever mit einer Frequenz im Bereich seiner Resonanzfrequenz schwingt, schwingt der Cantilever im PFT-Modus deutlich langsamer in einem Bereich von 1 bis 10 kHz. Der PFT-Modus hat damit gegenüber dem Tapping-Modus den Vorteil, dass die Interaktion zwischen Probe und Cantilever deutlich reduziert ist. Des Weiteren können neben der Topographie (Höhenbild) und der Phase beim PFT-Modus noch andere nanomechanische Informationen (Deformation, Adhäsion, Dissipation und Elastizitätsmodul) aus der Kraft-Abstands Kurve extrahiert werden. Zum Schutz der oft sauerstoffsensitiven Proben, ist der komplette AFM-Aufbau in eine Handschuhbox mit Schutzgasatmosphäre integriert.

Neben klassischen AFM-Aufnahmen unterstützen einige AFMs auch die Messung des Kontaktpotentials mit einem sogenannten Kelvin-Sonden Mikroskopie (KPFM)-Modus. Das KPFM macht sich dabei über eine Kelvin-Sonde den Angleich der Fermienergie beim Kontakt zweier Materialien zunutze. Die Kelvin-Sonde wird über der Probe positioniert und bildet so zusammen mit der Probe einen Kondensator. Mit dem KPFM wird nun die elektrostatische Kraft zwischen Spitze und Probe gemessen und durch eine extern angelegte Spannung kompensiert. Die hierfür benötigte Spannung entspricht exakt der Differenz der Austrittsarbeiten zwischen Sonde und Probe. Aufgrund der kleinen Geometrie der Spitze des KPFM erhält man so das orts aufgelöste Kontaktpotential der Probe.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein AFM des Typs Veeco Instruments mit einem scanning probe microscopy Control System (Nanonis GmbH) eingesetzt. Als Cantilever eignete sich ein leitfähiger Silizium Cantilever (Nanosensors) mit einer Resonanzfrequenz von 75 kHz.

5.5 Photoelektronenspektroskopie

Eine weitere Methode zur Analyse der Oberflächenzusammensetzung unterschiedlicher funktionaler Schichten ist die Photoelektronenspektroskopie, die auf dem äußeren Photoeffekt beruht. Dabei wird die Probe mit elektromagnetischer Strahlung bestrahlt, wodurch Elektronen aus dem Festkörper herausgelöst werden. Hierbei muss die Energie der Primärstrahlung größer sein als die Bindungsenergie des Photoelektrons und dessen Austrittsarbeit, der Differenz zwischen Vakuum- und Fermienergie, der zu untersuchenden Probe. Je nach

Anregungsquelle unterscheidet man hier im Wesentlichen zwischen Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) und Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (UPS).

5.5.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie basiert auf der Photoemission von kernnahen Elektronen. Die Anregung der Probe erfolgt mittels charakteristischer Röntgenstrahlung. In der Regel wird MgK_{α} -Strahlung oder AlK_{α} -Strahlung verwendet. Die kinetische Energie E_K des emittierten Elektrons ergibt sich aus der Differenz der eingestrahelten Photonenenergie $h\nu$, der Bindungsenergie E_B des Elektrons und der zu leistenden Austrittsarbeit des Elektrons aus einem Festkörper in das Vakuum.

Befinden sich Probe und Spektrometer in leitendem Kontakt, so sind die Fermi-niveaus ausgeglichen und es muss ausschließlich die Austrittsarbeit $\Phi_{\text{Spektrometer}}$ des Spektrometers berücksichtigt werden. Die kinetische Energie bestimmt sich somit gemäß Gleichung 5.1. [154]

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \Phi_{\text{Spektrometer}} \quad (5.1)$$

Durch die hohe Oberflächensensitivität des Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) (wenige Monolagen) können Materialien anhand der charakteristischen Bindungsenergie der Elektronen auf ihre elementare Zusammensetzung sowie chemische Bindungszustände untersucht werden.

Eine besondere Stärke des XPS ist die Bestimmung der Oxidationsstufen. Die Oxidationsstufen werden über die chemische Verschiebung (engl. chemical shift) der Bindungsenergien nachgewiesen, die in Verbindungen auf die Veränderung der Kernladungsabschirmung gegenüber dem elementaren Zustand zurückzuführen ist. [155]

Ein Teil der XPS-Messungen wurden in Kooperation mit der Technischen Universität Darmstadt am InnovationLab (Heidelberg), sowie in Kooperation mit dem Institut für Angewandte Materialien (IAM) des KIT durchgeführt. Das am InnovationLab genutzte Spektrometer ist in ein „Cluster-Tool“ integriert und basiert auf einem PHI Versa-Probe 500 Spektrometer, welches mit einer monochromatischen

AlK_{α} Röntgenquelle (XPS), einer Standard-Helium Entladungslampe (UPS) und einem hemisphärischen Elektronenanalysator ausgestattet ist.

Die XPS-Messungen am IAM wurden mit einem K-Alpha Spektrometer der Firma Thermo Fisher Scientific (East Grinstead, UK) durchgeführt. Zur Anregung wurde monochromatisierte AlK_{α} -Röntgenstrahlung benutzt (30 – 400 μm Anregungsfleckdurchmesser). Die kinetische Energie der Photoelektronen wurde mit einem hemisphärischen 180° Elektronenanalysator bestimmt. Zur Neutralisation von Oberflächenaufladungen wurden das K-Alpha Ladungskompensationssystem unter Verwendung niedrig-energetischer Argonionen und Elektronen eingesetzt.

Der Materialabtrag für Sputtertiefenprofile wurde mittels gerastertem 3 keV Ar^{+} -Ionenstrahl unter einem Winkel von 30° erreicht, die gerasterte Fläche betrug $(2 \times 4)\text{mm}^2$. Sputtertiefenprofile liefern in der Regel nur quantitative Aussagen über das Elementinventar, die chemische Information geht verloren.

Die mittels Röntgenanregung durchgeführte Bestimmung der Austrittsarbeit wird durch einen speziellen Probenhalter erreicht, der das Anlegen einer Vorspannung von -30 V und damit die Messung des „low kinetic energy cut-off“ im Übersichtsspektrum ermöglicht.

5.5.2 Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie

Eine zur XPS ähnliche Art der Photoelektronenspektroskopie ist die Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (UPS). Als Anregungsquelle werden in der Regel Helium-Gasentladungslampen verwendet. Die emittierte Strahlung hat eine Energie von $h\nu = 21,2\text{ eV}$ (He-I) bzw. $40,8\text{ eV}$ (He-II). Aufgrund der geringen Energie können hier im Gegensatz zu XPS nur die Valenzelektronen emittiert werden, deren kinetische Energie anschließend mit einer sehr hohen Genauigkeit bestimmt wird.

$$E_{kin} = h\nu - \Phi_{Material} - \Phi_{Spektrometer} \quad (5.2)$$

Löst man nun Gleichung 5.2 nach der Austrittsarbeit Φ_{Material} auf, so kann man diese unter der Voraussetzung, dass die Austrittsarbeit des Spektrometers bekannt ist, gemäß Gleichung 5.3 bestimmen.

$$\Phi_{\text{Material}} = h\nu - \Phi_{\text{Spektrometer}} - E_{\text{kin}} \quad (5.3)$$

Die UPS Messungen wurden in Kooperation mit der Technischen Universität Darmstadt an der InnovationLab GmbH (Heidelberg) durchgeführt. Das benutzte Spektrometer PHI Versa-Probe 500 Analyse System wurde in Kapitel 5.5.1 beschrieben. Das Spektrometer wird für UPS-Messungen über die Lage der Fermienergie einer gereinigten Silberfolie kalibriert. Für UPS-Messungen liegt die Auflösung des Spektrometers bei 140 meV.

5.6 Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie

Bei der Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS) handelt es sich um ein zu XPS komplementäres Verfahren zur chemischen Charakterisierung der obersten Monolagen eines Festkörpers.

Beim Beschuss der Probenoberfläche mit hochenergetischen Primärionen (z.B. Bi^+ , 25 keV) werden Sekundärteilchen (Elektronen, Neutralteilchen und Sekundärionen) emittiert. Anschließend werden die Sekundärionen positiver bzw. negativer Polarität über einen Massenfilter getrennt und analysiert. Als Massenanalyser kommt hier ein Flugzeit-Massenspektrometer zum Einsatz. Dabei werden zunächst alle Sekundärionen über eine Spannung auf eine definierte Geschwindigkeit beschleunigt. Anschließend kann aufgrund der Zeit, welche die Ionen für das Überwinden einer definierten Driftstrecke benötigen, auf die Masse der Sekundärionen geschlossen werden.

Das ToF-SIMS weist eine Informationstiefe von 1-2 nm (bei einer Primärionendosis $<10^{11}$ Ionen/cm²) für das Sammeln chemischer und molekularer Informationen und einer maximalen lateralen Auflösung von <200 nm auf. Eine Quantifizierung ist im Gegensatz zu XPS aufgrund des Matrixeffekts kaum möglich.

Zur Ermittlung des chemischen Aufbaus einer Probe in Abhängigkeit von der Tiefe, macht man sich analog zu XPS den Materialabtrag durch Ionenbeschuss

(z. B. Cs, O, Ar) zunutze, wodurch sich 3D-Elementverteilungsbilder erzeugen lassen. Da der Materialabtrag je nach Material unterschiedlich schnell ist, kann ohne genaue Informationen über die Vorschubgeschwindigkeit keine Aussage über die Schichtdicken getroffen werden und somit nur detektiert werden, welche Elemente zu welcher Zeit vorhanden sind. Durch die beschussinduzierten Schädigungen geht zudem die chemische Information verloren. [156]

Das im Rahmen dieser Arbeit erstellten ToF-SIMS Profile wurden mit einem TOF.SIMS⁵ Spektrometer (ION-TOF GmbH, Münster) am Institut für Angewandte Materialien (IAM) durchgeführt. Dieses ist ausgestattet mit einer Bismut (Bi)-Cluster-Flüssigmetallionenquelle für die Primäranregung und einem nicht-linearen Flugzeitanalysator. Das Gesichtsfeld ist (100 x 100) μm^2 groß, die laterale Auflösung beträgt ca. 4 μm . Der Materialabtrag bei Sputter-Tiefenprofilen wird über einen Cäsium (Cs)⁺-Ionenstrahl über eine gerasterte Fläche von typischerweise (400 x 400) μm^2 erzielt.

5.7 UV-Vis NIR Spektrophotometrie

Bei dem hier verwendete UV-Vis-NIR Spektrophotometer des Typs Agilent Cary 5000 UV-Vis-NIR handelt es sich um ein sogenanntes Zweistrahlssystem.

Zweistrahlssysteme zeichnen sich dadurch aus, dass der durch den Monochromator erzeugte Strahl (hier im Bereich von 175 nm bis 3300 nm) über einen Spiegel mit einer Frequenz von 20 Hz abwechselnd auf die Mess- bzw. Referenzposition geleitet wird. Die Intensitäten der beiden Strahlwege werden anschließend in einem Detektor detektiert und miteinander verglichen. Aus dem Vergleich der Intensität des Referenz- und des Messstrahls lassen sich Rückschlüsse auf die Transmission (T) der Probe ziehen. Nach Gleichung 5.4 lässt sich aus der Transmission unter Berücksichtigung der Reflexion (R) auf die Absorption (A) schließen.

$$A = 1 - T - R \quad (5.4)$$

Die für die Berechnung benötigte Reflexion lässt sich ebenfalls mittels des hier verwendeten UV-Vis-NIR Photospektrometers messen. Hierzu wird das

Zweistrahl-Detektormodul durch eine Ulbricht-Kugel (U-Kugel) ersetzt. Die Probe wird für die Messung der Reflexion in der Kugelebene montiert, so dass das transmittierte Licht die Kugel verlässt und das reflektierte Licht in die U-Kugel zurückstrahlt und dort vom Detektor erfasst wird. Für sehr schwach reflektierende Proben wird oftmals die Reflexion vernachlässigt und die Gleichung 5.4 zu Gleichung 5.5 vereinfacht.

$$A = 1 - T \quad (5.5)$$

5.8 Messung der optoelektronischen Kenndaten

5.8.1 OLED-Charakterisierungssystem

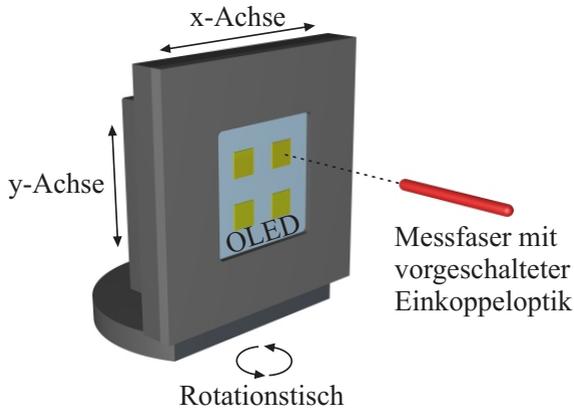


Abbildung 5.3: Messaufbau zur OLED-Charakterisierung. Die OLED ist auf einem zweidimensionalen Mikrostellentisch befestigt, welcher auf einen Rotationstisch montiert ist. Die Emissionsspektren werden über ein kalibriertes Spektrometer aufgezeichnet.

Zur Charakterisierung der OLEDs wurde ein eigens am Lichttechnisches Institut (LTI) entwickelter Messplatz verwendet. [63] Der Messaufbau ist auf einem

Rotationstisch montiert und mit einem zweidimensionalen Mikrostelltisch ausgestattet, welcher eine präzise Positionierung der einzelnen OLED-Pixel vor der Messfaser erlaubt. Über den Rotationstisch können zudem winkelhabhängige Messungen an der OLED durchgeführt werden (siehe Abbildung 5.3). Die Messfaser wiederum ist an ein kalibriertes Spektrometer (StellarNet, EPP 2000) angeschlossen. Die Strom-Spannungskennlinie wird über eine Source Measurement Unit (SMU) des Typs Keithley 238 (Keithley Instruments Inc.) aufgezeichnet.

Der Messaufbau ist automatisiert, so dass über ein individuell erstelltes Messprogramm festgelegt wird, in welchem Spannungsbereich das jeweilige Pixel vermessen werden soll. Zudem kann für die Aufnahme des Spektrums ein Wellenlängenbereich sowie eine Integrationszeit festgelegt werden. Nach dem Vermessen des aktuellen Pixels kann über den Mikrostelltisch das nächste Pixel vor die Messfaser bewegt werden. Die unterschiedlichen Elektroden werden mittels eines Multiplexers geschaltet.

Im Rahmen dieser Messung wird das von der OLED emittierte Licht als Lambert'sch angenommen (vergleiche Kapitel 3.3). Um die OLEDs unmittelbar nach der Herstellung vermessen zu können, ist der komplette Messaufbau in eine Handschuhbox integriert worden. Aufgrund der so vorhandenen Schutzgasatmosphäre kann auf eine zeitaufwendige Verkapselung verzichtet werden.

5.8.2 Ulbricht-Kugel

Da eine OLED nur bedingt einen Lambert'schen Strahler darstellt, bedient man sich zur quantitativen Charakterisierung der OLED einer U-Kugel. Hier wird über das komplette in den Halbraum abgestrahlte Licht „integriert“ (engl. integrating sphere). Hierzu wird das emittierte Licht der OLED durch eine im Vergleich zur Kugelinnenfläche kleinen Öffnung in die U-Kugel eingestrahlt. Die U-Kugel ist auf der Innenseite mit einem im sichtbaren Bereich des Spektrums diffus reflektierenden Material beschichtet. Zudem ist zwischen der Einstrahlöffnung und der mit einem 2π -Diffusor bestückten Messfaser eine ebenfalls diffus reflektierende Trennwand (engl. baffle) angebracht, welche sicherstellt, dass nur diffus gestreutes Licht auf die Messfaser einfällt (siehe Abbildung 5.4). Die Faser ist an das kalibrierte Spektrometer analog zu Kapitel 5.8.1 angeschlossen. Aus dem detektierten Spektrum kann der Lichtstrom der OLED abgeleitet werden. Für eine nahezu ideale diffuse Streuung ist die U-Kugel meist mit Bariumsulfat oder auch, wie hier, mit Teflon beschichtet.

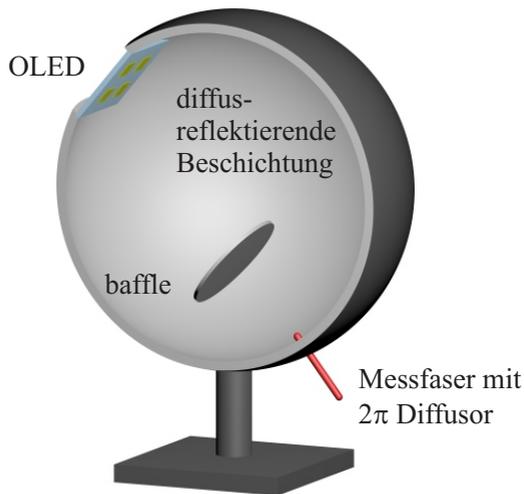


Abbildung 5.4: Verwendeter Messaufbau zur Bestimmung der optoelektronischen Kenngrößen einer OLED. Die U-Kugel sammelt das in den Halbraum emittierte Licht des Messobjektes und reflektiert dieses diffus an der Kugeloberfläche. Das diffus gestreute Licht wird über ein Spektrometer detektiert, wodurch sich der Lichtstrom berechnen lässt.

6 Unterdrückung der molekularen Aggregation in Emitterschichten

In diesem Kapitel wird ein universeller Ansatz zur Unterdrückung der molekularen Aggregation von flüssigprozessierten CBP:Ir(ppy)₃-Emissionsschichten durch Beimischen des elektrisch isolierenden Polymeres Polystyrol (PS) vorgestellt. Zwar erhöhte sich mit steigendem PS-Anteil die Einsatzspannung bei gleichzeitigem Sinken des Stroms, andererseits hemmt das PS die Bildung von Ir(ppy)₃-Domänen, was zu einer erhöhten Bauteileffizienz führt. Als optimaler PS-Anteil konnte 10 wt.% ermittelt werden. Die optoelektronischen Kenndaten zeigen hier eine gute Übereinstimmung mit den thermisch sublimierten Referenz-OLEDs. Die Universalität dieses Ansatzes könnte zukünftig neue Wege im Bereich der Flüssigprozessierung von stabilen OLEDs, basierend auf niedermolekularen Verbindungen eröffnen.

Hocheffiziente OLEDs basieren heutzutage ausschließlich auf thermisch sublimierten, niedermolekularen Verbindungen. [96–102] Der Schlüssel zu hohen Effizienzen ist die Integration von phosphoreszierenden Emittern, wie z. B. das grün emittierende Ir(ppy)₃, in niedermolekularen Matrizen mit einer hohen Triplettenergie. Die hohe Triplettenergie gewährleistet einen effizienten Ladungstransport auf die phosphoreszierenden Emitter. [74, 157, 158]

Im Gegensatz zu thermisch sublimierten OLEDs werden für die potentiell kosteneffizientere Flüssigprozessierung nach heutigem Stand der Technik meist nur konjugierte Polymere eingesetzt. Konjugierte Polymere zeichnen sich aufgrund ihrer höheren Viskosität durch hervorragende filmbildende Eigenschaften aus. Andererseits entstehen aufgrund der schwierigen Polymerisation oft Defekte in der Konjugation des Polymeres, welche sich zumeist negativ auf die Lebensdauer und Effizienz der Bauteile auswirken. Während niedermolekulare Verbindungen

oftmals durch thermische Sublimation aufgereinigt werden, müssen Polymere mittels aufwendiger und weniger effizienter Reinigungsmethoden, wie z. B. Säulenchromatographie, aufgereinigt werden.

Um die Vorteile niedermolekularer Verbindungen nutzen zu können, werden daher Anstrengungen unternommen, die hochreinen niedermolekularen Verbindungen aus der Flüssigphase abzuscheiden. Dieser Ansatz vielversprechend ist, wurde unter anderem von Cai *et. al* gezeigt. Cai *et al.* integrierten aus der Flüssigphase abgeschiedene, niedermolekulare Verbindungen in OLEDs und erreichten damit Effizienzen von 69 cd/A. [159] Um die Effizienzen weiter voran zu treiben, werden heute, aufgrund der hohen Löslichkeit von niedermolekularen Verbindungen, Multischicht-OLEDs unter Einsatz von vernetzbaren niedermolekularen Block- und Transportschichten realisiert. [160, 161] Aufgrund der meist planaren Natur niedermolekularer Verbindungen neigen diese Materialien neben der hohen Löslichkeit oftmals stark zur Kristallisation. [162–164] In diesem Kapitel soll daher ein universeller Ansatz zur Vermeidung bzw. Unterdrückung der molekularen Aggregation und Kristallisation niedermolekularer Verbindungen vorgestellt werden.

Ein weit verbreitetes Materialsystem ist der Emitter $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ in der Matrix CBP. Appliziert man pures CBP auf eine ITO/PEDOT:PSS-Elektrode, formt dieses sofort Agglomerate. Wie die Lichtmikroskop- und AFM-Aufnahmen in Abbildung 6.1 a bzw. b zeigen, ist solch eine Schicht aufgrund der hohen Oberflächenrauigkeit $R_{\text{rms}} \approx 57,5 \text{ nm}$ für den Einsatz in OLEDs gänzlich ungeeignet.

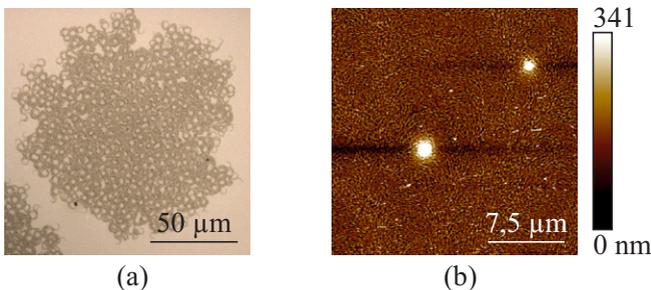


Abbildung 6.1: (a) Lichtmikroskop-Aufnahme und (b) Topographie einer mittels AFM aufgezeichneten Schicht aus purem CBP. Beide Aufnahmen zeigen diverse agglomerierte und kristallisierte Bereiche auf der Probe.

Die Aggregation der Matrix wird effizient durch das Beimischen des Emitters $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ unterdrückt. Die Oberfläche der $\text{CBP}:\text{Ir}(\text{ppy})_3$ -Schicht ist mit einer Rauigkeit von $R_{\text{rms}} \approx 5 \text{ nm}$ wesentlich glatter als zuvor. Die AFM-Aufnahme in Abbildung 6.2 a zeigt, dass sich keine großen kristallisierten Domänen mehr bilden. Trotzdem sind nadelförmige, kristalline Strukturen innerhalb der Schicht zu erkennen.

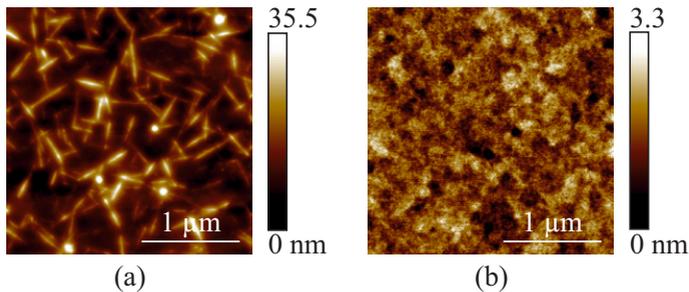


Abbildung 6.2: Vergleich der Topographie der $\text{CBP}:\text{Ir}(\text{ppy})_3$ -Emissionsschicht ohne und mit PS. (a) Die AFM-Aufnahme zeigt diverse kristalline, nadelförmige Strukturen. Die Oberflächenrauigkeit beträgt $R_{\text{rms}} \approx 5 \text{ nm}$. (b) Das Beimischen von PS reduziert die Oberflächenrauigkeit der Emissionsschicht um eine Größenordnung ($R_{\text{rms}} \approx 0,48 \text{ nm}$). Zudem sind keine kristallinen Strukturen mehr zu erkennen.

Eine genauere Analyse der $\text{CBP}:\text{Ir}(\text{ppy})_3$ -Mischschicht wurde mittels eines low-energy High-Angle Annular Dark Field Raster-Transmissionselektronenmikroskop (HAADF STEM) durchgeführt. Das low-energy HAADF STEM ist dabei empfindlich auf lokale Änderungen in der Ladungsdichte wie z. B. Änderungen in der Atomzahl. Die Aufnahme der Emitterschicht mit dem low-energy HAADF STEM in Abbildung 6.3 a bestätigt die kristallähnlichen Strukturen aus der AFM-Aufnahme (Abbildung 6.2 a).

Da Iridium eine Kernladungszahl von 77 und daher ein hohes Streuvermögen besitzt, kann aufgrund des hohen Kontrastes festgehalten werden, dass die nadelförmigen Strukturen im Wesentlichen $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ -Moleküle enthalten, was sich auch anhand des EDX-Spektrums in Abbildung 6.3 c bestätigen lässt. Hier konnte im Vergleich zu den Bereichen zwischen den Nadeln ein starkes Iridium M_{α} - und M_{β} -Signal bei 1,97 keV und 2,06 keV gemessen werden. Zudem konnte

ein starkes Kupfer L_{α} - und ein Aluminium K_{α} -Signal bei 0,93 keV und bei 1,49 keV detektiert werden. Beide Signale lassen sich dem Mikroskop bzw. dem Probenträger zuordnen.

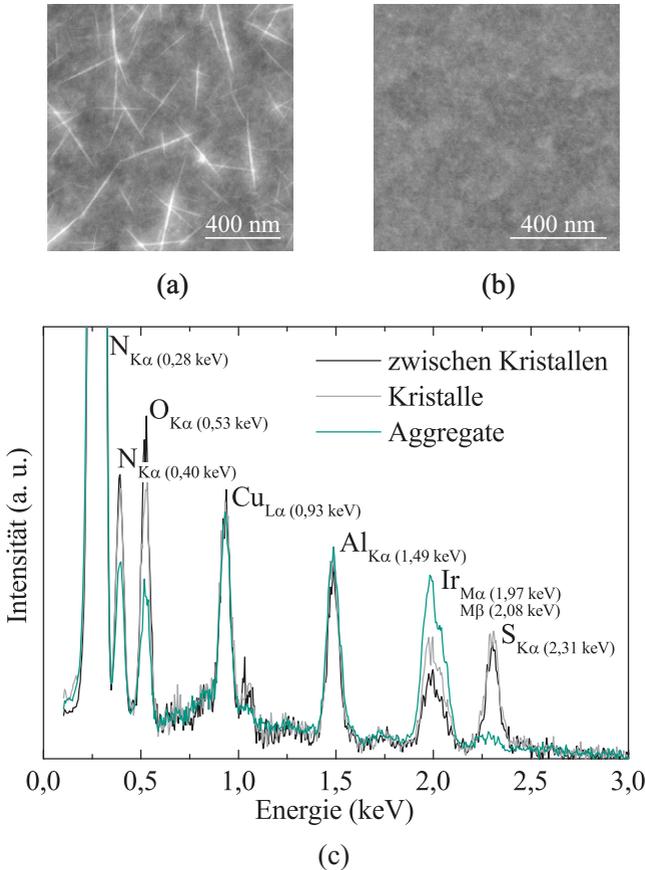


Abbildung 6.3: (a) Die HAADF STEM-Aufnahme einer CBP:Ir(ppy)₃-Schicht zeigt eine Agglomeration der Ir(ppy)₃-Moleküle innerhalb des Mischsystems, welche (b) nach Beimischen von PS vollständig unterdrückt wird. (c) EDX-Spektren zeigen einen erhöhten Iridium-Anteil innerhalb der agglomerierten und der kristallisierten nadel-förmigen Strukturen im Vergleich zu den Zwischenbereichen.

Die Schwefel L_{α} -Linie bei 2,31 keV kann aufgrund der Probenpräparation Rückständen der PEDOT:PSS-Schicht auf der Unterseite des CBP:Ir(ppy)₃-Films zugeordnet werden. Insgesamt zeigen die Messungen, dass sich die Kristallisation von CBP durch die Zugabe des Emitters Ir(ppy)₃ unterdrücken lässt.

Um auch die Aggregation des Ir(ppy)₃ zu verhindern, fügt man der CBP:Ir(ppy)₃-Lösung 10 wt.% oder mehr des elektrisch isolierenden Polymeres PS hinzu. Die molekulare Aggregation der CBP und Ir(ppy)₃ Moleküle wird vollständig unterdrückt. Die kristallinen Bereiche sind unter dem AFM (Abbildung 6.2 b) nicht mehr zu erkennen. Gleichzeitig weist die Oberfläche eine deutlich reduzierte Rauigkeit von $R_{\text{rms}} \approx 0,48$ nm auf. Abbildung 6.3 b zeigt die low-energy HAADF STEM-Aufnahmen der CBP:PS:Ir(ppy)₃-Schicht. Auch hier lassen sich keine kristallinen Strukturen mehr erkennen. Es lässt sich zudem keine örtliche Kontrastüberhöhung aufgrund der hohen Kernladungszahl des Iridium mehr feststellen, was darauf schließen lässt, dass die Ir(ppy)₃-Moleküle homogen in der Schicht verteilt sind. Thermisch sublimierte CBP:Ir(ppy)₃-Schichten zeigen keine Ir(ppy)₃-Domänen, was sich durch die kürzere Aggregationszeit bei der thermischen Sublimation im Vergleich zur Filmbildung bei der Flüssigprozessierung erklären lässt.

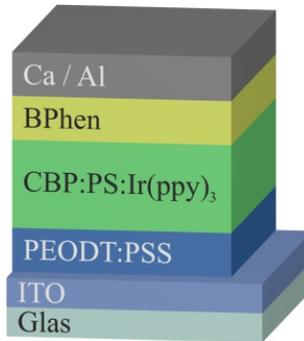


Abbildung 6.4: Bauteilarchitektur der flüssigprozessierten OLEDs: Die thermisch sublimierten Referenzbauteile werden mit identischer Architektur gefertigt, wobei das dem Emittor beigemischte Additiv PS fehlt.

Zur Untersuchung des Einflusses des elektrisch inaktiven Additivs PS auf die optoelektronischen Eigenschaften der OLED, wurden gemäß Abbildung 6.4 Bauteile mit einer ITO/PEDOT:PSS/CBP:PS:Ir(ppy)₃/BPhen/Kalzium (Ca)/Al

Architektur hergestellt und untersucht. Dabei wurde der Anteil des Additivs zwischen 10 bis 30 wt.% variiert.

In Anlehnung an die Literatur wurde eine $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ -Konzentration von 10 wt.% gewählt. Während niedrigere Konzentrationen zu einem zu geringem Ladungsträgertransfer vom Matrixmolekül CBP auf den Emitter führen, verursachen höhere Konzentrationen Quenchingeffekte zwischen den Emitemermolekülen (siehe Kapitel 3.2.1). [165–167]

Voruntersuchungen haben ergeben, dass ein Ausheizen der applizierten CBP:PS: $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ -Schicht zwischen 70 und 90 °C die Bauteileffizienz aufgrund einer verbesserten Trocknung positiv beeinflusst. Im Folgenden wurden daher alle PS-haltigen Proben thermisch nachbehandelt. Proben ohne PS tendieren durch die thermische Nachbehandlung zur sofortigen Kristallisation. Als Referenz wurde die identische Bauteilarchitektur ohne das Additiv PS thermisch aufgedampft.

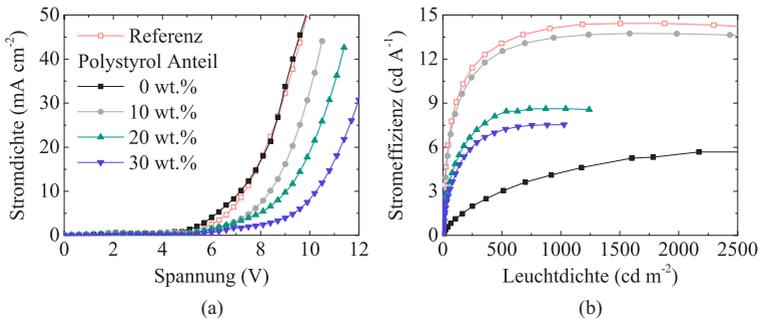


Abbildung 6.5: Optoelektronische Kenndaten flüssigprozessierter OLEDs mit 0 wt.%, 10 wt.%, 20 wt.% und 30 wt.% PS-Anteil im Vergleich zu thermisch sublimierten Referenz-Bauteilen: (a) Das elektrisch isolierende Additiv PS verschiebt die Kennlinien hin zu niedrigeren Stromdichten, während gleichzeitig (b) die Stromeffizienz steigt. Unter Zugabe von 10 wt.% PS ist die Stromeffizienz vergleichbar mit den aufgedampften Referenz-OLEDs.

Abbildung 6.5 a zeigt die optoelektronischen Kenndaten der entsprechenden OLEDs. Die Stromdichte-Spannungs-Kennlinie (UJ-Kennlinie) sowohl der im Vakuum hergestellten Referenz, als auch der flüssigprozessierten OLEDs ohne PS sind sich ähnlich, was auf eine vergleichbare molekulare Ordnung des Matrixmoleküls CBP in beiden Bauteilen schließen lässt. Allerdings lässt sich eine

signifikant niedrigere Stromeffizienz im flüssigprozessierten Bauteil beobachten. Dies kann auf Konzentrationsquenching in den Ir(ppy)₃-Domänen zurückgeführt werden. [167]

Das Einbringen und gleichzeitige Erhöhen des Anteils von elektrisch inaktivem PS hemmt den Ladungstransport innerhalb der Emissionsschicht und verschiebt damit die UJ-Kennlinie hin zu niedrigeren Strömen. Folglich erhöht sich die Einsatzspannung von 4,2 eV auf 6,0 eV wenn der PS-Anteil sukzessive von 0 wt.% auf 30 wt.% erhöht wird. Gleichzeitig führt das Unterdrücken der Bildung von Ir(ppy)₃-Domänen durch Beimischen des PS in die CBP-Matrix zu einem reduzierten Konzentrationsquenching und damit, wie in Abbildung 6.5 b gezeigt, zu einer Steigerung der Stromeffizienz bei einer gegebenen Leuchtdichte. Folglich erhöht sich die Stromeffizienz mit zunehmendem PS-Gehalt bis zu einer optimalen Konzentration von 10 wt.%. Bei höheren Konzentration dominieren die elektrischen Verluste in der Emissionsschicht und die Stromeffizienz sinkt.

Weitere Versuche haben gezeigt, dass das Auslassen der BPhen-Schicht zu vergleichbaren Ergebnissen führt, allerdings aufgrund der fehlenden Blockschicht zu geringeren Effizienzen. Andererseits führt das Ersetzen der BPhen- durch eine 20 nm dicke 1,3,5-Tris(1-phenyl-1H-benzimidazol-2-yl)benzen (TPBi)-Schicht zu einer deutlichen Effizienzsteigerung.

Zwar weist TPBi eine geringere Elektronenleitfähigkeit als BPhen auf, andererseits ist die Triplettenergie von TPBi höher. Durch Integration der TPBi-Schicht konnten Stromeffizienzen von ≈ 48 cd/A bei einer typischen Displayhelligkeit von 300 cd/m² erreicht werden.

Probenherstellung und Charakterisierung

Für die Herstellung der OLEDs wurde das in Abbildung 4.2 vorgestellte Proben-design verwendet. Die Herstellung und Reinigung sind detailliert in Kapitel 4.5 beschrieben.

Das zur Lochinjektion verwendete PEDOT:PSS-Derivat CleviosTM P VP AI 4083 wurde zunächst im Verhältnis 1:1 mit Reinstwasser verdünnt und anschließend mittels Spincoating bei 4000 min⁻¹ appliziert. Um eventuelle Wasserrückstände zu verdrängen, werden die Substrate nach der Applikation für 10 min bei 130°C in einen Vakuumofen ausgeheizt. Die Dicke der Schicht beträgt 20 nm.

Für die Herstellung der Emitterlösung werden PS und CBP zunächst separat in Chlorbenzol (CB) gelöst (20 mg/ml) und anschließend in einem definierten Verhältnis gemischt. Der Emitter Ir(ppy)₃ wird zu 10 wt.% in die zuvor hergestellte Lösung aus CBP und PS gemischt. Um vergleichbare Schichtdicken zu gewährleisten, muss die Gesamtkonzentration konstant gehalten werden. Die Emissionsschicht wurde mit dem Spincoater aufgetragen (1000 1/min). So wie die Lochinjektionsschicht wird auch die Emitterschicht zum Verdampfen eventueller Lösemittelrückstände auf einer Heizplatte für 10 min zwischen 70 und 90°C thermisch nachbehandelt. Die Schichtdicke der trockenen Emissionsschicht beträgt 45 nm.

Die Schichten BPhen (20 nm), Ca (10 nm) und Al (200 nm) werden thermisch sublimiert. Zur Messung der optoelektronischen Kenndaten kommt das Messsystem aus Kapitel 5.8.1 zum Einsatz.

Außer der PEDOT:PSS-Schicht ist keine andere Schicht wasserlöslich, weshalb zur Probenpräparation für die STEM- und EDX-Messungen die Emitterschicht durch einen auf das Substrat aufgetragenen Wassertropfen abgelöst und auf ein REM-Gitter aufgebracht werden konnte. Für die STEM-Messungen kam ein FEI Strata 400S dual-beam und für die EDX-Analyse ein Bruker XFlash 5010 Detektor am LEM zum Einsatz.

Die AFM-Aufnahmen wurden in einer Handschuhbox unter Inertgasatmosphäre an einem Dimension Icon mit Nanoscope V Controller durchgeführt. Als Cantilever wurde ein Siliziumnitrid (ScanAsyst-Air; Resonanzfrequenz ≈ 70 kHz, Federkonstante $k = 0,4$ N/m) gewählt.

7 Schichtdickegradienten zur Optimierung funktionaler Schichten

Der Fokus dieses Kapitel liegt auf der Entwicklung eines wirksamen Werkzeugs zur schnellen und materialsparenden Optimierung der Bauteileffizienz. Dieses wurde exemplarisch an drei unterschiedlichen Materialsystemen vorgestellt. Die gute Prozesskontrolle erlaubt zudem Rückschlüsse auf die Ladungsträgerinjektion, sowie den Transport für eine schnelle Identifikation der optimalen Schichtdicke.

Wie in Kapitel 6 erwähnt haben OLEDs schon heute konkurrenzfähige Effizienzen erreicht. Die Schlüssel zur weiteren Verbesserung der Bauteil-Effizienzen liegen unter anderem in der intensiven Materialforschung, der Charakterisierung neuer und vorhandener Materialien, sowie der Synthese neuer funktionaler Schichten auf Basis der zuvor gewonnen Erkenntnisse. Aufgrund der häufig sehr aufwendigen Herstellung bzw. Synthese und Aufreinigung neuer Materialien, muss deren Charakterisierung oftmals mit einem sehr begrenzten Vorrat an Material durchgeführt werden.

Für eine effiziente Lichtemission ist die optimale Schichtdicke der unterschiedlichen Materialien von essenzieller Bedeutung. Diese beeinflusst nicht nur die optischen (z. B. Farbe und Helligkeit), sondern vielmehr auch die elektrischen Eigenschaften wie z. B. die Ladungsträgerinjektion oder den Ladungstransport. [168–174] Weiterhin kann die Schichtdicke einen Hinweis darauf geben, ob der Ladungstransport der OLED injektions- oder raumladungslimitiert ist. [54,175]

Die experimentelle Schichtdickenoptimierung mittels sequentieller Probenherstellung ist dabei sehr zeit- und materialintensiv. Optoelektronische Simulationen werden daher oft als Alternative zur Optimierung der Bauteile angesehen, benötigen jedoch die genaue Kenntnis über alle elektrischen und optischen Materialparameter, wie z. B. die Beweglichkeit der Ladungsträger oder die Brechungsindizes

aller funktionaler Schichten des Bauelements. Dies verschiebt letztlich den experimentellen Aufwand von der Bauteilentwicklung hin zur Bestimmung der Materialeigenschaften.

Für die Schichtprozessierung im Vakuum wurde auf Basis einer beweglichen Schattenmaske ein Ansatz zur Variation der Schichtdicke der Emissionsschicht auf einem OLED-Array von C. Schmitz *et al.*, [176, 177] demonstriert. Leider lässt sich dieses Verfahren nicht direkt auf die ausschließlich flüssigprozessierbaren Polymere übertragen.

In der Vergangenheit wurden Polymere im Hinblick auf Druckprozesse aufgrund ihrer exzellenten filmbildenden Eigenschaften oft als das Material der Wahl angesehen. Heutzutage wurden neben Polymeren auch niedermolekulare Verbindungen auf ihre Eigenschaft der Abscheidung aus der Flüssigphase untersucht und erfolgreich in OLEDs integriert (siehe Kapitel 6). Aufgrund der hohen Reinheit dieser Materialien erhofft man sich hier einen weiteren Schritt in Richtung stabiler und hocheffizienter, gedruckter OLEDs.

Zur Vereinfachung der Charakterisierung von neuen Materialien und zur Optimierung der Schichtdicke wurde in dieser Arbeit daher ein schnelles und vor allem sehr materialsparendes Verfahren entwickelt. Zur Veranschaulichung der Universalität dieses Verfahrens wurden OLEDs mit aus der Lösung abgeschiedenen Emitterschichten aus Polymeren (Super Yellow), niedermolekularen Mischsystemen (CBP:Ir(ppy)₃) und Mischsystemen aus Polymeren und niedermolekularen Verbindungen (PVK:OXD-7:FIrpic) untersucht. Dabei wird im Vergleich zur konventionellen probenweisen Optimierung lediglich 4% des Materials benötigt. Hierzu werden Emissionsschichten mit zunehmender Schichtdicke (keilförmig) auf ein OLED-Array abgeschieden und anschließend charakterisiert. Zur Variation der Schichtdicke während des Applikationsprozesses wurde das bereits für die Applikation von homogenen Schichten für OLEDs, Dünnschicht-Transistoren und Solarzellen bekannte H-Dipping-Verfahren weiterentwickelt. [178–180] Das Verfahren konnte zudem erfolgreich für die Herstellung keilförmiger Absorberschichten in Solarzellen und Emitterschichten in organischen Lasern eingesetzt werden. [181–183]

Alle Emissionsschichten wurden gemäß Abbildung 7.1 auf PEDOT:PSS-beschichtete ITO-Substrate appliziert. Für die phosphoreszierenden OLEDs (CBP:Ir(ppy)₃, PVK:OXD-7:FIrpic) wurde eine zusätzliche, löcherblockende Schicht aus TPBi thermisch sublimiert. Als Elektrode kam eine Kombination aus 0,7 nm LiF und 200 nm Al zum Einsatz.

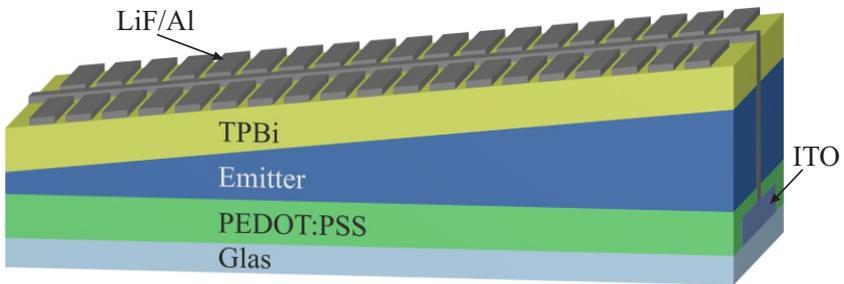


Abbildung 7.1: Bauteilarchitektur der OLED-Arrays mit keilförmiger Emissionsschicht. Um den Spannungsabfall über der ITO-Elektrode zu minimieren wird mittig ein Aluminiumstreifen aufgedampft. Für eine erhöhte Statistik existieren für jede Schichtdicke zwei OLEDs. Für die phosphoreszierenden Emitterschichten auf Basis von $\text{CBP}:\text{Ir}(\text{ppy})_3$ sowie $\text{PVK}:\text{OXD-7}:\text{FIrpic}$, wird eine zusätzliche Blockschicht aus TPBi aufgebracht. Für die fluoreszierenden OLEDs mit dem Emitter Super Yellow kann auf die TPBi-Schicht verzichtet werden.

Für die Applikation der PEDOT:PSS- und der verschiedenen Emissionsschichten wurde das H-Dipping-Verfahren verwendet. Gemäß Gleichung 4.3 ist die Schichtdicke beim H-Dipping (Kapitel 4.3) für Kapillardahlen $C_a \ll 1$ und unter der Annahme einer Newtonschen Flüssigkeit ausschließlich von der Geschwindigkeit des Beschichtungsstabs abhängig. Hält man die Geschwindigkeit konstant, erhält man, wie im Fall von PEDOT:PSS, Schichten mit homogener Dicke.

Beschleunigt man den Stab während der Applikation, lassen sich Schichtdickegradienten bzw. keilförmige Schichten erzeugen. Wie in Abbildung 7.2 a gezeigt, nimmt die Schichtdicke der Emissionsschicht in Abhängigkeit der Position auf dem Substrat linear zu. Die Schichtdicke wurde zwischen 10 und 120 nm variiert, dieser Bereich deckt die für Emitter interessanten Schichtdicken ab.

Während die probenweise Herstellung oftmals nur mäßig reproduzierbare Ergebnisse liefert, so kann hier durch die Beschleunigung des Beschichtungsstabs der gesamte Schichtdickenbereich unter identischen Prozessparametern auf einem Substrat und bei nur einem Beschichtungsvorgang abgebildet werden. Die hervorragende Kontrolle der H-Dipping-Prozessparameter ermöglicht so die optoelektronische Charakterisierung der OLED in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Abbildung 7.2 b-d zeigt einige wichtige optoelektronische Kenndaten bei konstanter Stromdichte ($J=50 \text{ mA/cm}^2$).

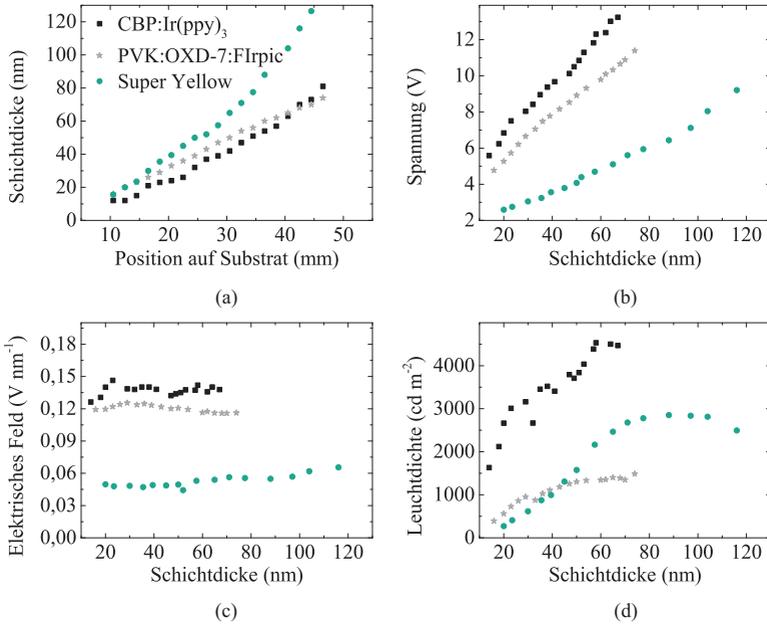


Abbildung 7.2: a) Schichtdicke der unterschiedlichen Emissionsschichten in Abhängigkeit der Position auf dem Substrat. b) Spannung, c) elektrisches Feld und d) Leuchtdichte in Abhängigkeit von der Schichtdicke.

Für alle drei Materialsysteme nimmt erwartungsgemäß die Spannung mit der Schichtdicke und somit einem erhöhten Widerstand zu (Abbildung 7.2 b). Zur Untersuchung der Transporteigenschaften zeigt Abbildung 7.2 c das gemäß Formel 7.1 berechnete elektrische Feld, um den Betriebsstrom durch die OLED aufrecht zu halten.

$$E = \frac{U - U_{bi}}{d} \quad (7.1)$$

U ist die Betriebsspannung und U_{bi} die Diffusionsspannung. Letztere wird aus der Differenz der Austrittsarbeiten der beiden Elektroden ($\Phi_{ITO} - \Phi_{LiF/Al}$) zu 1,6 eV bestimmt. d beschreibt die Schichtdicke. Die Ladungsträgerinjektion in einen Halbleiter wird oftmals durch Fowler-Nordheim-Tunneln oder thermische

Emission nach Richardson-Schottkey beschrieben (siehe Kapitel 2.2.2). [50] Auf Basis dieser Injektionsmodelle haben unter anderem Brütting *et al.* gezeigt, dass im Falle der Injektionslimitierung die Stromdichte bei einem konstanten elektrischen Feld unabhängig von der Schichtdicke der OLED ist. [54, 175] Gerade diese Unabhängigkeit des elektrischen Feldes von der Schichtdicke konnte für alle drei Emissionsschichten beobachtet werden (Abbildung 7.2 c), was die Vermutung nahelegt, dass die hier entwickelten OLEDs eine Injektionslimitierung aufweisen. Während die Injektion die elektrischen Eigenschaften der OLED limitiert, sind die optischen Eigenschaften in der Nähe der Elektrode primär durch Auslöschungs- und Kavitätsseffekte beeinflusst (siehe Kapitel 3.2).

Speziell Auslöschungseffekte sind bei der Flüssigprozessierung ein dominierender Verlustfaktor, da es hier aufgrund der hohen Löslichkeit der organischen Materialien oft nicht möglich ist, unterschiedliche funktionale Schichten aufeinander abzuscheiden. In Abbildung 7.2 d ist speziell für dünne Emissionsschichten aufgrund der Nähe der Rekombination zur Elektrode eine starke Abnahme in der Leuchtdichte zu beobachten. Die Abnahme der Leuchtdichte für dicke Super Yellow Emissionsschichten kann auf eine erhöhte Kopplung der Photonen in Substratmoden und damit auf eine verminderten Auskoppelleffizienz zurückgeführt werden (siehe Kapitel 3.2.3).

Aus dem Zusammenspiel der elektrischen und optischen Kenngrößen kann eine maximale Lichtausbeute in Abhängigkeit der Emissionsschichtdicke bestimmt werden. Abbildung 7.3 zeigt die normierte Lichtausbeute der unterschiedlichen keilförmigen Emissionsschichten in Abhängigkeit der Schichtdicke bei einer Leuchtdichte von 2000 cd/m^2 für CBP:Ir(ppy)₃ und Super Yellow, sowie bei 1500 cd/m^2 für PVK:OXD-7:FIrpic. Für CBP:Ir(ppy)₃ ergibt sich eine optimale Schichtdicke im Bereich von 40 bis 50 nm, für Super Yellow von 70 bis 80 nm sowie für PVK:OXD-7:FIrpic von 50 bis 55 nm. Zur Verifikation der ermittelten optimalen Schichtdicken wurden zudem OLEDs mittels Aufschleudern oder H-Dipping bei konstanter Geschwindigkeit hergestellt. Der Verlauf und die so bestimmte optimale Schichtdicke passen dabei sehr gut zu den OLEDs mit keilförmiger Emissionsschicht und bestätigen so die Relevanz dieses Optimierungsverfahrens. Es ist allgemein bekannt, dass der Abstand der Emissionszone zur Kathode einen großen Einfluss auf die Auskoppelleffizienz hat. [184] Für ein tieferes Verständnis der Abhängigkeit der optoelektronischen Kenndaten von der Dicke der Emissionsschicht, konnten die optischen Verlustkanäle der OLEDs am Beispiel von Super Yellow simuliert werden. Die Betrachtung der beiden anderen untersuchten Emittiermaterialien verläuft analog.

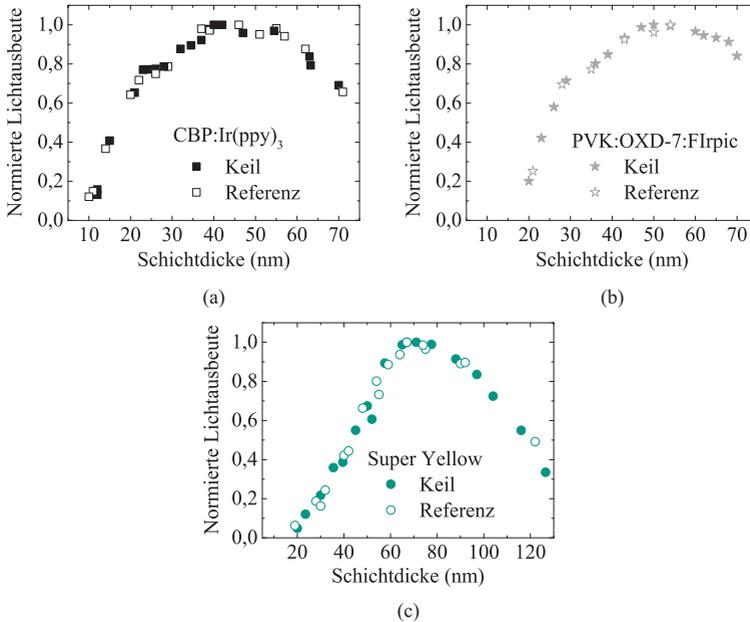


Abbildung 7.3: Normierte Lichtausbeute als Funktion der Schichtdicke für keilförmige (geschlossene Symbole) sowie Referenzbauteile (offene Symbole). Letztere wurden mittels probenweiser Prozessierung hergestellt. Die Emissionsschicht basiert dabei auf a) CBP:Ir(ppy)₃, b) PVK:OXD-7:FIrpic und c) Super Yellow. Die Lichtausbeute wurde bei einer Leuchtdichte von a) 2000 cd/m², b) 1500 cd/m² und c) 2000 cd/m² bestimmt.

Für die Simulation wurde neben der Schichtdicke zusätzlich die Absorption in den funktionalen Schichten, die Oberflächenplasmonpolaritonen (engl. surface plasmon polariton) sowie die Kopplung in Substratmoden und Wellenleitermoden berücksichtigt.

Grundsätzlich gilt, dass die Elektrolumineszenz für dünne Emissionsschichten auf einen Bereich nahe der Kathode begrenzt ist. Somit ist der dominierende Verlustmechanismus die Auslöschung durch eine Kopplung an die Kathode. Mit zunehmender Schichtdicke bewegt sich die Emissionszone weg von der Kathode. Damit wird gleichzeitig der Anteil des in Substratmoden und in transversalelektrische (TE) Wellenleiter-Moden einkoppelnden Lichts immer größer. TE-Moden

haben dabei ein Maximum der lokalen, optischen Zustandsdichte bei großen Abständen zu reflektierenden Schichten, wie z. B. der Metallelektrode. Ein wichtiger Eingabeparameter für die Simulation ist die Position der Emissionszone (Emissionsdipol) innerhalb der Emissionsschicht. Um diese Position zu bestimmen, wurde die Stromeffizienz in Abhängigkeit der Schichtdicke und der Dipolposition simuliert.

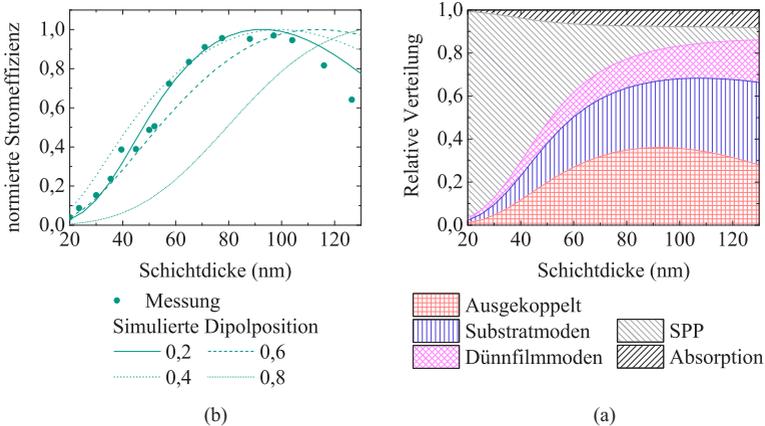


Abbildung 7.4: (a) Simulierte und gemessene Stromeffizienz einer OLED mit einer Super Yellow-Emissionsschicht über der Schichtdicke. Für die Simulation wurde für jede Kennlinie eine feste Dipolposition (Emissionszentrums) innerhalb der Super Yellow Schicht angenommen. (b) Simulation der optischen Verlustkanäle in Abhängigkeit der Schichtdicke des Emitters. Die relative Dipolposition wurde bei 0,2 fixiert.

Die Simulation in Abbildung 7.4 a zeigt einen deutlichen Einfluss der Dipolposition auf die von der Schichtdicke abhängige Stromeffizienz. Beim Vergleich der simulierten mit den gemessenen Stromeffizienzen, zeigt sich für anodennahe Emissionszonen (0,2) eine gute Übereinstimmung zwischen optischer Simulation und den experimentell ermittelten Stromeffizienzen. Es kann somit festgehalten werden, dass die Emission in Super Yellow Emissionsschichten vorzugsweise in der Nähe der PEDOT:PSS/Super Yellow Grenzfläche stattfindet. [185, 186]

Für ein weiteres Verständnis der optischen Verluste innerhalb der OLED zeigt Abbildung 7.4 b die relative Verteilung verschiedener optischer Kanäle. Für dünne Emissionsschichten zeigt sich ein starker Verlust durch die Oberflächen-

plasmonenpolaritonen (SPP) welcher hin zu dickeren Schichten immer mehr an Bedeutung verliert. Auf der anderen Seite spielt für dicke Schichten die Kopplung in Dünnschicht- und Substrat-Wellenleitermoden eine übergeordnete Rolle. Daraus ergibt sich eine maximale Auskopplung für Schichtdicken im Bereich von 80 bis 100 nm, was sich wiederum gut mit den in Abbildung 7.4 a gezeigten, experimentell bestimmten, Effizienzen deckt.

Alle hier untersuchten optischen Verlustmechanismen sind abhängig von der Energie bzw. der Wellenlänge der erzeugten Photonen. Infolgedessen beeinflusst die Schichtdicke auch das Emissionsspektrum der OLED. Abbildung 7.5 veranschaulicht dies anhand zweier experimentell bestimmter Super Yellow Emissionsspektren für dünne (24 nm) und dicke (116 nm) Schichten, im Vergleich zur Simulation der Emission unter Berücksichtigung der zuvor als optimal gefundenen relativen Dipolposition von 0,2.

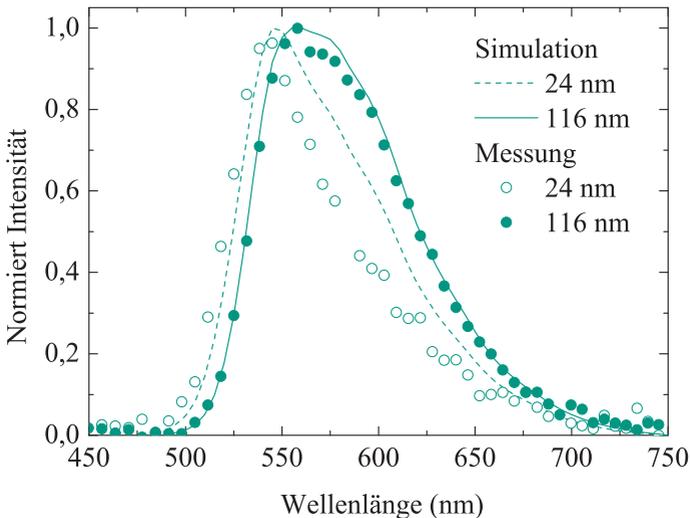


Abbildung 7.5: Vergleich des gemessenen Elektrolumineszenzspektrums mit dem simulierten Spektrum einer Super Yellow OLED mit zwei unterschiedlich dicken Emissionsschichten. Die relative Dipolposition wurde bei 0,2 fixiert.

Während die OLED mit dünner Emissionsschicht ein Emissions-Maximum bei $\lambda(d = 24 \text{ nm}) = 541 \text{ nm}$ aufweist, weist die OLED mit dicker Emissionsschicht

ein Maximum bei $\lambda(d = 116 \text{ nm}) = 556 \text{ nm}$ auf. Dies zeigt sich ebenfalls in den CIE 1931 Farbkoordinaten. Diese schieben von $(x; y) = (0, 34; 0, 57)$ bei $d = 24 \text{ nm}$ zu $(x; y) = (0, 47; 0, 52)$ bei $d = 116 \text{ nm}$. Eine gute Übereinstimmung kann speziell für hohe Schichtdicken gefunden werden, für kleine Schichtdicken lässt sich eine leichte Verschiebung ins Blaue sowie eine Verschmälerung des Emissionsspektrums gegenüber der Simulation beobachten. Die Blauverschiebung lässt sich zum einen über eine schwache Kavität [171, 187, 188] und zum anderen über eine reduzierte Lebensdauer der angeregten Zustände in der Nähe der Kathode erklären. Speziell für Super Yellow kann der Auslöschungsprozess zu einer Verhinderung der Relaxation in die niedrigsten angeregten Zustände führen, was letztlich die effektive Bandlücke „vergrößert“ und die beobachtete Blauverschiebung erklärt. [189]

Probenherstellung und Charakterisierung

Für die Herstellung der OLEDs wurde das in Abbildung 4.3 vorgestellte Proben-Design verwendet.

Das Ansetzen der Lösungen für die keilförmigen CBP:Ir(ppy)₃-Emissionsschichten läuft analog zu dem in Kapitel 6 vorgestellten Prozess. Für die Applikation von Emissionsschichten basierend auf Super Yellow (Merck KGaA) wurde dieses in einer Konzentration von 4 mg/ml in Toluol gelöst. Für die blau emittierenden Emissionsschichten aus PVK:OXD-7:FIrpic werden die Materialien zunächst separat gelöst und anschließend in einem definierten Verhältnis miteinander vermischt. Sowohl PVK als auch OXD-7 werden in 20 mg/ml in Toluol gelöst und im Verhältnis 3:1 vermischt. Anschließend werden 10 wt.% in Toluol gelöstes FIrpic hinzugegeben. Die Applikation der Schichtdickegradienten erfolgt durch H-Dipping mit einer Spalthöhe von 400 μm .

Für die Lochinjektion in allen drei Bauteilarchitekturen kommt Clevios™ P VP AI 4083 in Ethanol (1:3) zum Einsatz. Um eventuelle Lösemittelrückstände zu entfernen, werden die Substrate nach der Applikation der unterschiedlichen Schichten jeweils für 10 min mit einer Heizplatte auf 80°C erhitzt.

Die TPBi-Blockschicht für die phosphoreszierenden OLEDs (CBP:Ir(ppy)₃ und PVK:OXD-7:FIrpic) sowie die LiF/Al-Elektrode wurden thermisch sublimiert.

Die Aufnahme des Lichtstroms erfolgt mit einer U-Kugel, welche an ein kalibriertes Spektrometer angeschlossen ist. Die optoelektronischen Kenndaten berechnen sich unter Annahme einer Lambert'schen Lichtverteilung aus dem gemessenen Lichtstrom. Die unterschiedlichen Leuchtflächen der OLEDs werden sequentiell über einen Multiplexer durchgeschaltet.

Die Schichtdicke wurde mittels eines taktilen Profilometer des Typs Dektak XT der Firma Bruker ermittelt.

Die Simulationen wurden mit der kommerziell erhältlichen Software SETFOS (Fluxim AG) durchgeführt. Für die Simulation wurde eine Dipolorientierung parallel zum Substrat angenommen. Für die Position des Emissionsdipols wurde eine lokalisierte Emissionszone mit einem relativen auf die Schichtdicke normierten Dipol-Kathoden-Abstand (0,2; 0,4; 0,6; 0,8) gewählt.

8 Flüssigprozessierte Ladungsträger-Injektionsschichten

Neben der Optimierung der Schichtdicke der funktionalen Schichten spielt die Injektion der Ladungsträger eine entscheidende Rolle. Ist die Ladungsträgerinjektion nicht optimal, so kann es zur Ausbildung von Injektionsbarrieren und somit zu Raumladungen an den Grenzflächen zwischen Emitter und Elektrode kommen. Diese wirken sich im Allgemeinen negativ auf die Einsatzspannungen und somit auf die Effizienzen der OLEDs aus.

8.1 MoO₃-Injektionsschichten für phosphoreszierende blaue OLEDs

In folgenden Kapitel wird eine qualitativ hochwertige und zur aufgedampften Referenz vergleichbare MoO₃-Schicht aus der Flüssigphase mittels eines Präkursorprozesses bei moderaten Temperaturen abgeschieden. Zudem wird gezeigt, dass es aufgrund der hohen Austrittsarbeit des MoO₃ möglich ist, die Lochinjektion in das niedermolekulare, blau emittierende Matrix-Emitter System TCTA:FIrpic deutlich zu verbessern. Gleichzeitig konnte im Vergleich zu einer OLED mit PEDOT:PSS als Injektionsschicht die Stromeffizienz des Bauteiles um 50 % und die Lichtausbeute um 70 % erhöht werden.

Blau emittierende Moleküle sind von essentieller Bedeutung für die spätere Herstellung weiß emittierender OLEDs. Gerade die für blaue Emitter benötigten Matrizen wie z. B. TCTA ($E_{\text{HOMO}} = -5,7 \text{ eV}$ [190, 191]) zeichnen sich durch ein sehr tief liegendes HOMO aus. Für eine effiziente Lochinjektion werden daher Materialien mit einer vergleichbaren oder einer tiefer liegende Fermienergie

benötigt. Die für die Flüssigprozessierung typischerweise verwendete Lochinjektionsschicht (engl. hole injection layer; HIL) aus PEDOT:PSS weist lediglich ein Transportniveau von 5.2 eV [192, 193] auf, weshalb es für die Lochinjektion in blau emittierende Materialien nur bedingt geeignet ist.

Vielversprechende alternative Materialien mit hohen Austrittsarbeiten ($\approx 6,5$ eV) kommen aus der Gruppe der Übergangsmetalloxide (engl. transition metal oxide, TMO) wie z. B. V_2O_5 , WO_3 oder MoO_3 [194–199]. Diese Materialien wurden bereits erfolgreich als Lochinjektionsschicht in blau emittierenden, thermisch sublimierten OLEDs eingesetzt. [200] Andererseits werden langzeitstabile flüssigprozessierbare Materialien benötigt, weshalb gerade für organische Solarzellen Anstrengungen unternommen wurden TMOs aus der Flüssigphase in Form von Nanopartikeln oder durch Präkursoren abzuscheiden. [201–206] Im Gegensatz zur organischen Photovoltaik ist dieser Ansatz für OLEDs noch weitgehend unerforscht. [207]

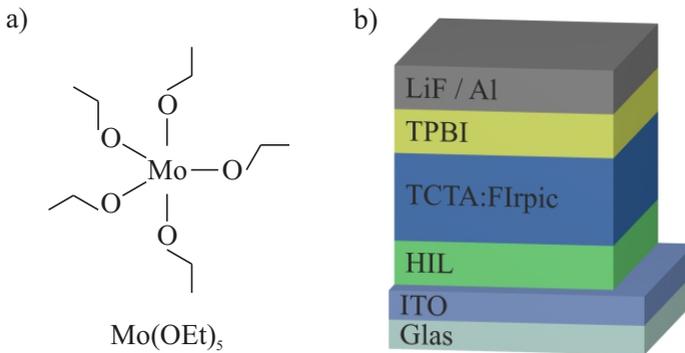
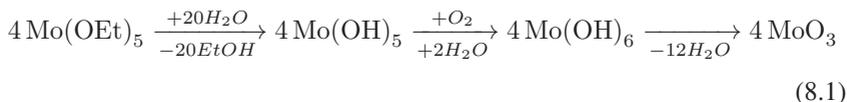


Abbildung 8.1: (a) Strukturformel des MoO₃-Präkursors. (b) Bauteilarchitektur des zur Charakterisierung der MoO₃-Schicht eingesetzten OLED

Im Folgenden wird ein MoO₃-Präkursor vorgestellt, der sich bei moderaten Temperaturen vollständig zu MoO₃ umsetzen lässt und eine adäquate Austrittsarbeit für die effiziente Injektion in blaue Emittermaterialien aufweist. Zudem ist die MoO₃-Schicht aufgrund der hohen Bandlücke im sichtbaren Bereich des Spektrums transparent. Die chemische Strukturformel des verwendeten Präkursors ist in Abbildung 8.1 a gezeigt. Die chemische Reaktion zur Umsetzung des Präkursors in MoO₃ setzt sich aus einer Hydrolyse des Mo(OEt)₅ zu Mo(OH)₅,

einer Oxidation, und einer Kondensation zu MoO₃ zusammen. Die vereinfachte chemische Reaktion ist in Gleichung 8.1 dargestellt.



Zur Validierung der Umsetzung wurde der Präkursor mittels EDX-, KPFM-, XPS- und UPS-Messungen charakterisiert und mit einer aufgedampften MoO₃-Referenz verglichen. Abschließend wurde die Schicht in eine OLED integriert und mit PEDOT:PSS sowie einer thermisch aufgedampften MoO₃-Referenzschicht verglichen.

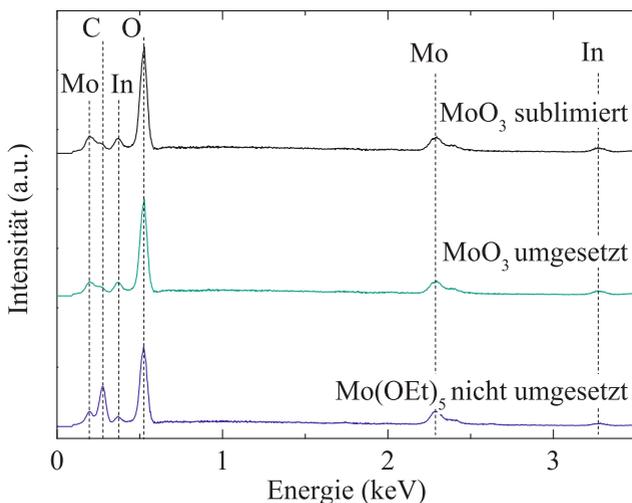


Abbildung 8.2: EDX-Spektren des MoO₃-Präkursors auf einem ITO-Substrat vor und nach der Umsetzung, sowie das Spektrum einer thermisch sublimierten Referenzschicht. Die Signale des EDX-Spektrums können den folgenden Linien zugeordnet werden: O-K α -Linie (0,52 keV), C-K α -Linie (0,28 keV), Mo-M α -Linie (0,19 keV), Mo-L α -Linie (2,29 keV), Mo-L β_1 -Linie (2,40 keV), In-M α -Linie (0,37 keV), sowie der In-L α -Linie bei 3,29 keV. Nach der thermischen Konversion des Mo(OEt)₅-Präkursors ist das Kohlenstoffsignal verschwunden und das Spektrum spiegelt das der aufgedampften Referenz nahezu perfekt wieder.

Das EDX-Spektrum in Abbildung 8.2 zeigt die elementare Zusammensetzung der flüssigprozessierten $\text{Mo}(\text{OEt})_5$ - sowie der MoO_3 -Schicht nach der Umsetzung des $\text{Mo}(\text{OEt})_5$ -Präkursors (siehe Kapitel 5.2). Während die $\text{C-K}\alpha$ -Linie bei 277 eV unmittelbar nach dem Applizieren der Probe deutlich zu erkennen ist, verschwindet diese nahezu vollständig durch die thermische Nachbehandlung bei 150 °C für 10 min unter ambienten Bedingungen. Des Weiteren spiegelt das EDX-Spektrum nahezu den Verlauf der thermisch sublimierten MoO_3 -Referenz wieder. Die EDX-Messungen deuten somit darauf hin, dass die Liganden des $\text{Mo}(\text{OEt})_5$ aufgrund ihres hohen Dampfdruckes nach der Abspaltung vollständig aus der Schicht verdampft sind. Das detektierte In-Signal ($\text{L}\alpha$ -Linie bei 3,29 keV) kann aufgrund der Eindringtiefe der Primärelektronen in die Probe dem ITO-Substrat zugeordnet werden.

Während die EDX-Messungen Rückschlüsse auf die elementare Zusammensetzung der Schicht zulassen, liefern sie keine Informationen über die Bindungen der Elemente untereinander. Zur weiteren Analyse der Umsetzung des $\text{Mo}(\text{OEt})_5$ -Präkursor wurden daher XPS-Untersuchungen durchgeführt. Die XPS-Methode ist sensitiv auf die Bindung der Elemente und ermöglicht so Rückschlüsse auf die Oxidationsstufe des Molybdän (siehe Kapitel 5.5.1).

Neben dem für MoO_3 charakteristischen $\text{Mo } 3d_{5/2}$ Signal bei 232,2 eV (Abbildung 8.3 a) wird auch ein $\text{O } 1s$ Signal detektiert (Abbildung 8.3 b). Das $\text{O } 1s$ kann der Oxidationsstufe +6 des MoO_3 zugeordnet werden. Des Weiteren spiegelt sich die hohe Qualität der flüssigprozessierten MoO_3 -Schicht in der vollständigen Symmetrie der XPS-Signale des $\text{Mo } 3d_{5/2}$ und $\text{O } 1s$ wieder. [201, 208] Die XPS-Messung hat somit gezeigt, dass sich die $\text{Mo}(\text{OEt})_5$ -Schicht komplett in MoO_3 konvertieren lässt. Bei der XPS- konnte ähnlich wie bei der EDX-Messung ein In-Signal detektiert werden, welches wiederum dem ITO-Substrat zugeordnet werden kann, was aufgrund der geringeren Eindringtiefe der Röntgenstrahlung für eine dünne MoO_3 -Schicht (≈ 10 nm) spricht. Diese konnte auch durch Murase *et al.*, die eine flüssigprozessierte MoO_3 -Schicht in eine Solarzelle integriert haben, gezeigt werden. [201]

Das hier verwendete Spektrometer ermöglicht neben der XPS-Messung auch die Aufnahme von UPS-Spektren. Die UPS-Spektren geben Informationen über die Fermienergie der zu untersuchenden Schicht. Aus der Subtraktion der sekundären Elektronenkante (Abbildung 8.3 c) der MoO_3 -Schicht von der Helium-1 Photonenenergie (21,22 eV) kann so die Austrittsarbeit der untersuchten Schicht bestimmt werden.

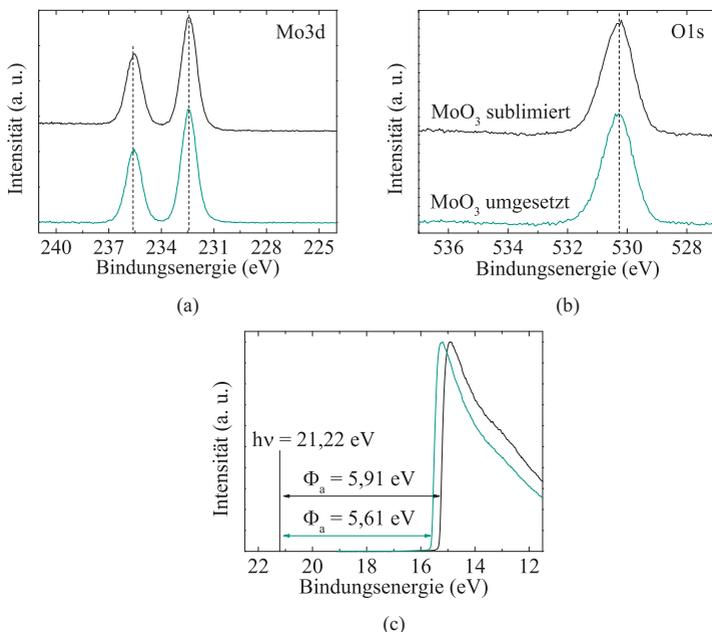


Abbildung 8.3: (a) Mo 3d und (b) O 1s XPS-Spektren der mittels Mo(OEt)₅ hergestellten MoO₃-Schicht und der thermisch sublimierten Referenzschicht. (c) UPS-Spektren und Austrittsarbeiten der beiden Schichten.

Demnach besitzt die flüssigprozessierte MoO₃-Schicht eine Austrittsarbeit von $\Phi_a = 5,6 \text{ eV}$ und liegt damit ausschließlich 300 meV unter der für thermisch sublimiertes MoO₃ ($\Phi_a = 5,9 \text{ eV}$).

Neben der vollständigen chemischen Konversion und der hohen Austrittsarbeit spielt bei flüssigprozessierten Metalloxiden auch die Schichthomogenität für den späteren großflächigen Einsatz eine entscheidende Rolle. Da bei der UPS-Messung nur über einen Messpunkt eines bestimmten Durchmessers gemittelt wird, wurde im Folgenden die Homogenität der Austrittsarbeit mit KPFM-Messungen bestimmt. Hierzu wurde eine MoO₃-Schicht flüssig auf ein mit ITO beschichtetes Glassubstrat abgeschieden und anschließend durch ein feines Metallgitter eine zusätzliche MoO₃-Schicht thermisch aufgedampft. Nach Entfernen des Gitters erhält man nun eine Probe auf welcher „Inseln“ aus aufgedampften

und „Stege“ aus flüssigprozessiertem MoO_3 bestehen. Die KPFM-Aufnahme in Abbildung 8.4 zeigt eine hohe Homogenität der beiden Schichten über die ganze Probe hinweg. Die Differenz des Kontaktpotentials (CPD) der beiden unterschiedlich hergestellten MoO_3 -Schichten unterscheidet sich lediglich um 100 mV. Abbildung 8.4 b zeigt exemplarisch die CPD entlang der weiß hervorgehobenen Linie in Abbildung 8.4 a.

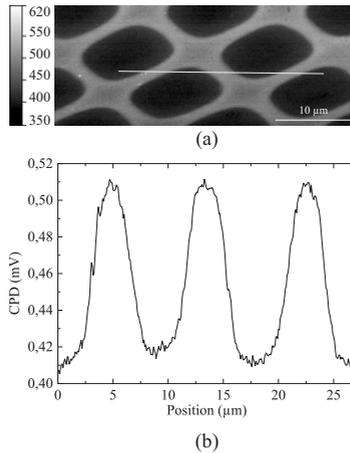


Abbildung 8.4: Örtlich aufgelöste Austrittsarbeit von flüssigprozessiertem und aufgedampftem MoO_3 . (a) Die MoO_3 „Inseln“ wurden hierzu auf die aus der Flüssigphase abgeschiedene Schicht aufgedampft. (b) CPD entlang der weißen Linie aus a. Die KPFM-Analyse zeigt eine sehr gute Homogenität der Austrittsarbeit über die untersuchte Fläche.

Aufgrund der hohen Austrittsarbeit der flüssig abgeschiedenen MoO_3 -Schicht, sollte diese eine effiziente Lochinjektion in ein energetisch tief liegendes HOMO und damit den Bau effizienter blauer OLEDs erlauben. Daher wurde eine blaue phosphoreszierende OLED auf Basis von TCTA:Flrpic gemäß Abbildung 8.1 b hergestellt und charakterisiert.

Als Referenz wurde eine OLED mit einer PEDOT:PSS- und eine OLED mit einer aufgedampften MoO_3 -Schicht gefertigt. Als Anode kam ein mit ITO beschichtetes Glassubstrat und als Gegenelektrode eine Kathode aus LiF/Al zum Einsatz. Zusätzlich wurde zum Blockieren der Löcher eine 20 nm dicke TPBi-Schicht auf

den Emittier aufgedampft. Neben der Bauteilarchitektur in Abbildung 8.1 zeigt Abbildung 8.5 die gemessenen oder aus der Literatur bekannten Energieniveaus der Materialien.

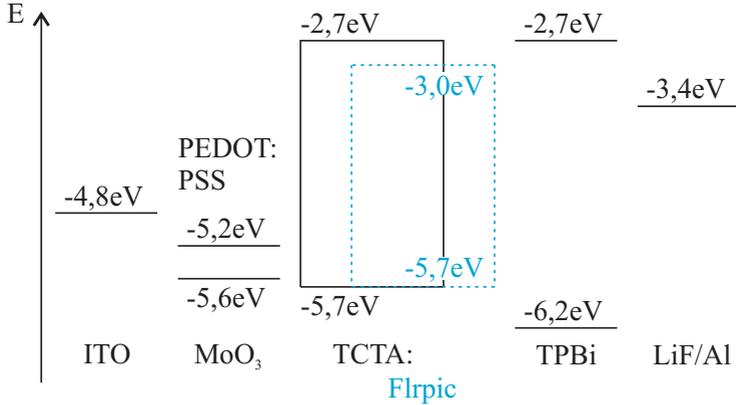


Abbildung 8.5: Banddiagramm der blau emittierenden OLED mit einer PEDOT:PSS-Schicht oder einer flüssigprozessierten MoO₃-Schicht zur Verbesserung der Lochinjektion.

Es wird deutlich, dass bei ausschließlicher Betrachtung der Energieniveaus eine Injektionsschicht aus PEDOT:PSS mit einem Transportniveau von $\Phi_a = 5,2 \text{ eV}$ keine effiziente Lochinjektion in das tiefliegende HOMO des Matrixmoleküls TCTA ($E_{\text{HOMO}} = -5,7 \text{ eV}$) gewährleisten kann.

Ersetzt man die PEDOT:PSS-Schicht durch MoO₃ kann diese Injektionsbarriere deutlich reduziert werden. Dies zeigt sich auch in der in Abbildung 8.6 a gezeigten Leuchtdichte-Stromdichte-Spannungs Kennlinie (LJV-Kennlinie) der OLED. Beim Vergleich der Stromdichte der Bauteile mit unterschiedlichen Injektionsschichten lässt sich bei PEDOT:PSS ein niedrigerer Strom beobachten, was sich auf eine Injektionsbarriere für Löcher zurückführen lässt. Um einen definierten Stromfluss von z. B. 1 mA/cm^2 durch die OLED aufrecht zu erhalten wird eine deutlich höhere Spannung ($V(1 \text{ mA/cm}^2) = 7,4 \text{ V}$) benötigt als beim Einsatz von MoO₃ als Injektionsschicht ($V(1 \text{ mA/cm}^2) = 6,2 \text{ V}$). Ein ähnliches Verhalten zeigt auch die Einsatzspannung bei 1 cd/m^2 . Die Bauteile mit PEDOT:PSS weisen Einsatzspannungen von $V(1 \text{ cd/m}^2) = 5 \text{ V}$ und die Bauteile mit MoO₃ Einsatzspannungen von $V(1 \text{ cd/m}^2) = 4,5 \text{ V}$ auf. Der Unterschied von $0,5 \text{ V}$

deckt sich in etwa mit der 0,4 eV größeren Injektionsbarriere. Zudem konnte bei Integration der MoO_3 -Schicht eine höhere maximale Lichtemission beobachtet werden. Zusammen mit der reduzierten Einsatzspannung und Stromdichte schlägt sich dies in erhöhten Effizienzen nieder. Abbildung 8.6 b zeigt die Stromeffizienz und Lichtausbeute über der Leuchtdichte der unterschiedlichen Bauteile.

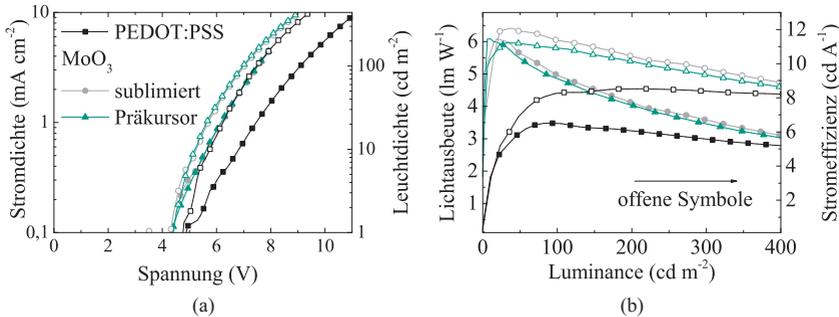


Abbildung 8.6: (a) LJV-Kennlinie der OLEDs mit unterschiedlichen Loch-Injektionsschichten. OLEDs mit MoO_3 -Injektionsschicht weisen eine deutlich reduzierte Einsatzspannung (geschlossene Symbole) und eine erhöhte Leuchtdichte (offene Symbole) im Vergleich zu Bauteilen mit PEDOT:PSS-Schicht auf. (b) Gleichzeitig ist die Lichtausbeute (geschlossene Symbole) und die Stromeffizienz (offene Symbole) der MoO_3 -Bauteile deutlich höher als die der Referenzbauteile mit PEDOT:PSS-Injektionsschicht.

Während sich die Stromeffizienz von 8 cd/A auf 12 cd/A steigern lässt, steigert sich die Lichtausbeute von 3,5 lm/W auf 6 lm/W .

Auffällig ist der erhöhte Abfall der Lichtausbeute hin zu höheren Leuchtdichten bei Integration der MoO_3 -Schicht im Vergleich zu den Bauteilen mit PEDOT:PSS. Dieses Verhalten lässt sich unter anderem nach Giebink *et al.* auf ein Ladungsträgerungleichgewicht in der Emissionsschicht zurückführen. [209–211] Dieses Ungleichgewicht entsteht durch eine gleichbleibende Injektion der Elektronen bei gleichzeitig stark verbesserter Lochinjektion. Abhilfe könnte hier eine simultan zur Lochinjektion verbesserte Elektroneninjektion schaffen. Weiterhin zeigt Abbildung 8.6, dass es keinen nennenswerten Unterschied im optoelektronischen Verhalten der OLED mit flüssigphasenprozessiertem MoO_3 und thermisch sublimiertem MoO_3 gibt.

8.2 Herstellung von WO_3 Schichten unter Schutzgasatmosphäre bei Raumtemperatur

Im folgenden Kapitel wird gezeigt, dass es durch die geschickte Wahl des Präkursors möglich ist, eine vollständig umgesetzte WO_3 -Schicht aus der Flüssigphase herzustellen. Des Weiteren wird gezeigt, dass die Konversion von Wolfram(VI)ethoxid ($\text{W}(\text{OEt})_6$) und Wolfram(V)ethoxid ($\text{W}(\text{OEt})_5$) in dünne WO_3 -Schichten bei Raumtemperatur erfolgen kann, was die Konversion auf flexiblen Substraten ermöglicht. Durch die Wahl eines Präkursors, dessen Wolfram-Atom bereits eine Wertigkeit von +6 besitzt, kann die Schicht auch unter Ausschluss von Sauerstoff umgesetzt werden. Dies wiederum ermöglicht die Herstellung vollständig unter Schutzgas hergestellter OLEDs, was speziell für die im Allgemeinen sauerstoffempfindlichen, blau emittierenden Iridiumkomplexe von essentieller Bedeutung ist.

Die Rolle-zu-Rolle-Flüssigprozessierung wird weitgehend als die Schlüssel-Technologie betrachtet, die eine kosteneffiziente Herstellung der organischen Elektronik ermöglichen soll. Für solch einen Prozess sind flexible Substrate wie etwa Polyethylenterephthalat (PET) zwingend erforderlich. Diese weisen meist Glasübergangstemperaturen von nur etwa 100°C auf. Daher ist es von besonderer Bedeutung, dass während der Herstellung keine hohen Prozesstemperaturen vonnöten sind.

Zur weiteren Kostenreduzierung geht der Trend von der Produktion organischer Bauteile unter Schutzgasatmosphäre hin zur Herstellung unter ambienten Bedingungen, was mit einem großen Kosten-Einsparungspotential in Hinblick auf die Infrastruktur verbunden ist. Nichtsdestotrotz weisen heute z. B. blau emittierende Iridiumkomplexe, welche oftmals in OLEDs als Emitter eingesetzt werden, eine hohe Reaktivität unter Umgebungsbedingungen auf. Dies ist einer der Gründe, weshalb heute stabile phosphoreszierende OLEDs nahezu ausschließlich unter Schutzgasatmosphäre hergestellt werden.

Für die effiziente Ladungsträgerinjektion bieten sich, wie in Kapitel 8.1 gezeigt, speziell die Übergangsmetalloxide wie MoO_3 , V_2O_5 oder WO_3 an. [194–199] Die Abscheidung aus der Flüssigphase ist mit einer vollständigen Konversion des Präkursors verbunden, welche für die Reaktion oftmals eine ambiente Atmosphäre benötigt. Dies steht im Konflikt mit der Prozessierung unter inerten

Bedingungen. Im Folgenden werden daher weitere Präkursor-basierte Injektionsschichten aus WO_3 vorgestellt. WO_3 zeichnet sich, wie MoO_3 , ebenfalls durch eine hohe Austrittsarbeit ($\Phi_a \approx 6,5 \text{ eV}$) [196, 197, 212] und Transparenz ($> 90\%$ bei 10 nm Schichtdicke) im sichtbaren Bereich des Spektrums aus. [213]

Die beiden für die Applikation verwendeten Materialien $\text{W}(\text{OEt})_5$ und $\text{W}(\text{OEt})_6$ lassen sich bei Raumtemperatur in WO_3 umwandeln (Abbildung 8.7). Weiterhin weist der Präkursor $\text{W}(\text{OEt})_6$ (Abbildung 8.7 b) die Möglichkeit der Konversion unter ambienter als auch unter Schutzgasatmosphäre auf.

Während sich beide Präkursoren aufgrund der niedrigen Konversionstemperatur ideal für die Rolle-zu-Rolle Prozessierung eignen, ermöglicht der $\text{W}(\text{OEt})_6$ Präkursor zusätzlich die vollständige inerte Herstellung des Bauelements und somit eine erhöhte Stabilität.

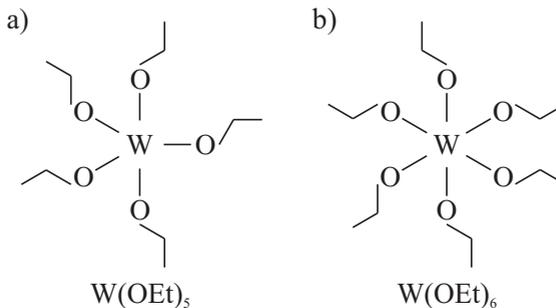


Abbildung 8.7: Die Präkursor (a) $\text{W}(\text{OEt})_5$ und (b) $\text{W}(\text{OEt})_6$ lassen sich bei Raumtemperatur umsetzen. $\text{W}(\text{OEt})_6$ bietet zudem die Möglichkeit der Umsetzung unter Schutzgasatmosphäre.

Ähnlich dem in Kapitel 8.1 diskutiertem MoO_3 spielt auch hier die Stöchiometrie der erzeugten Schicht eine entscheidende Rolle in Hinblick auf die optoelektronischen Eigenschaften in OLEDs. Um die Stöchiometrie näher zu charakterisieren, wurden die beiden Präkursoren in Ethanol verdünnt und durch Spincoating auf ein ITO-Substrat appliziert und bei Raumtemperatur umgesetzt. Anhand der daraus resultierenden 14 nm dicken Schicht wurde anschließend durch XPS-Messungen die Oxidationsstufe ermittelt. Um die für die Konversion notwendige Hydrolyse bei Raumtemperatur auszulösen genügt der Restwasseranteil ($< 0,2\%$) im

Ethanol. Als Referenz wurde zudem eine thermisch sublimierte WO_3 -Schicht untersucht.

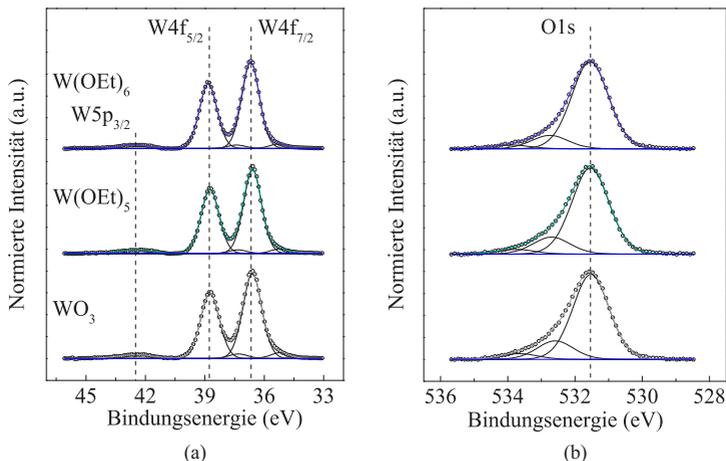


Abbildung 8.8: Die XPS-Spektren der Oberfläche der sublimierten WO_3 -Referenz als auch der beiden WO_3 -Präkursoren zeigen das für WO_3 charakteristische (a) $\text{W} 4f_{5/2}$ - sowie $\text{W} 4f_{7/2}$ - und (b) O 1s-Signal.

Abbildung 8.8 a vergleicht das W 4f-Signal der Schichten. In allen Fällen zeigt sich ein starkes $\text{W} 4f_{7/2}$ -Signal bei 36,4 eV welches der Oxidationsstufe W^{+6} zugeordnet werden kann. Das zusätzlich detektierte schwache Signal bei 35,0 eV kann der Oxidationsstufe +5 vom Wolfram (W) zugeordnet werden. [214] Das ebenfalls für WO_3 charakteristische O 1s-Signal tritt bei 531,4 eV auf (Abbildung 8.8 b). Aufgrund der Intensität der Signale, konnte durch Integration über die Spektren ein atomares Verhältnis von W zu O bestimmt werden. Bei den mittels $\text{W}(\text{OEt})_5$ und $\text{W}(\text{OEt})_6$ umgesetzten WO_3 -Schichten ist dieses 1:3,009 bzw. 1:2,996. Die aufgedampfte WO_3 -Referenz weist ein Verhältnis von 1:3,061 auf. Diese Werte stimmen mit der erwarteten Stöchiometrie (1:3) von WO_3 sehr gut überein und verdeutlichen, die hohe Qualität der flüssigprozessierten WO_3 -Schichten.

Bei XPS handelt es sich aufgrund der geringen Eindringtiefe um eine sehr oberflächensensitive Analysemethode, weshalb hier nur schwer eine Aussage über die Qualität tieferer Lagen der Schicht getroffen werden kann. Das hier verwendete

XPS-System bietet die Möglichkeit der Aufnahme eines Tiefenprofils. Hierbei wird durch Argonionenbeschuss (Kapitel 5.5.1) die Schicht langsam abgetragen und gleichzeitig weitere XPS-Spektren aufgezeichnet. Zu beachten ist dabei, dass die Stöchiometrie der Schicht durch den Materialabtrag beeinflusst wird, weshalb mit diesem Verfahren keine Aussage über die Oxidationsstufe der Schicht getroffen werden kann. Das Tiefenprofil gibt allerdings Aufschluss über die elementare Zusammensetzung der Schicht.

Während der Hydrolyse spalten die Präkursoren ihre löslichkeitsvermittelten Ethoxygruppen ab, welche dann aufgrund ihres hohen Dampfdruckes verdampfen. Im Idealfall verdampfen diese zusammen mit der Ethanol-Lösung vollständig aus der Schicht und es bleiben keine Kohlenstoffrückstände zurück, welche die optoelektronischen Eigenschaften der Bauteile negativ beeinflussen.

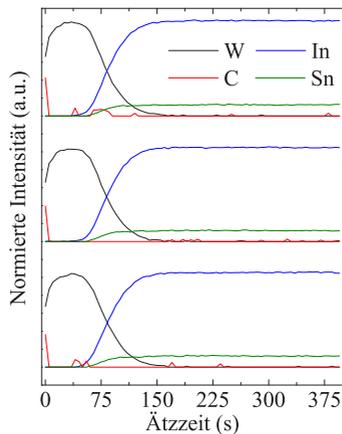
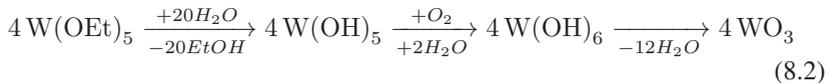


Abbildung 8.9: Das XPS-Tiefenprofil zeigt ausschließlich eine Kohlenstoffkontamination an der Probenoberfläche. Das Fehlen von organischen Rückständen innerhalb der WO_3 -Schicht lässt auf eine vollständige Konversion des Präkursors schließen.

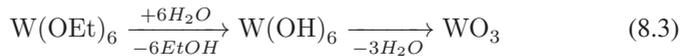
Während der sukzessiven Abtragung der Schichten wurden die Oberflächen auf ein C 1s-Signal bei 285 eV untersucht. Da die WO_3 -Schicht auf einem ITO-Substrat abgeschieden wird, wurde aus Referenzgründen neben dem W 4f- auch das Sn 3d- und das In 3d-Signal aufgezeichnet. Diese Signale geben Aufschluss über die vertikale Position in der Probe. Das aufgenommene Tiefenprofil in Abbildung 8.9 zeigt, dass in allen drei Schichten das C 1s-Signal im Bereich des

Rauschens unterhalb der Detektionsgrenze (0,1 bis 1 at. %) des XPS-Detektors liegt. Ausschließlich zu Beginn des Abtragens konnte ein schwaches Kohlenstoffsignal detektiert werden. Dieses verschwindet nach einer Sputterzeit von wenigen Sekunden (< 5 s), weshalb es einer ambienten Oberflächen-Kontamination mit Kohlenstoff zugeordnet werden kann. In tieferen Lagen (Sputterzeit > 5 s) lassen sich keine Kohlenstoffrückstände mehr detektieren.

Die chemische Struktur der beiden Präkursoren (Abbildung 8.7) W(OEt)₅ und W(OEt)₆ unterscheidet sich im Wesentlichen in der Anzahl der Ethoxygruppen. Für die Konversion der Präkursoren sind wegen des Sauerstoffs eben diese Ethoxygruppen von essentieller Bedeutung. Um die W(OEt)₅-Präkursor in WO₃ umsetzen zu können, muss sich die Wertigkeit des Wolfram von +5 auf +6 ändern. Ambiente Bedingungen ermöglichen, aufgrund der Anwesenheit von Sauerstoff während der Konversion, die Oxidation gemäß der Reaktionsgleichung 8.2 und den damit verbundenen Wechsel der Wertigkeit des Wolframs, während unter Ausschluss von Sauerstoff die Wertigkeit bei +5 fixiert ist. Daher kann der W(OEt)₅-Präkursor (+5) unter Schutzgasatmosphäre nicht umgesetzt werden.



Dagegen hat der W(OEt)₆-Präkursor bereits eine Wertigkeit von +6, weshalb hier kein Sauerstoff zur vollständigen Oxidation des Wolframs nötig ist und die Hydrolyse zu W(OH)₆, gefolgt von der Kondensation zu WO₃ auch unter Stickstoff durchgeführt werden kann. Gleichung 8.3 zeigt vereinfacht die dabei ablaufenden Reaktionsprozesse.



In beiden Fällen reicht Raumtemperatur für eine vollständige Oxidation der Präkursoren aus.

Aufgrund der hohen Austrittsarbeit von WO₃ und der hohen Transparenz, [196, 197, 212, 213] zusammen mit den hier entwickelten materialverträglichen Präkursorprozessen, bietet sich die Integration des WO₃ als Lochinjektionsschicht speziell in flüssigprozessierte OLEDs mit einer großer Bandlücke an. Die hier eingesetzte Bauteilarchitektur entspricht der OLED aus Kapitel 8.1 (Abbildung

8.1 b). Als Referenz-Lochinjektionsschichten wurden eine PEDOT:PSS-Schicht, sowie eine aufgedampfte WO_3 -Schicht herangezogen. Des Weiteren wurde der Einfluss der unterschiedlichen Konversionsumgebungen (in Gegenwart und unter Ausschluss von Sauerstoff) auf das Injektionsverhalten in OLEDs untersucht.

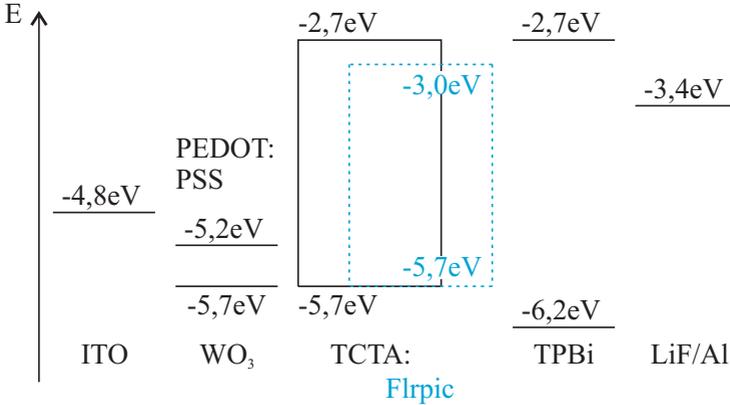


Abbildung 8.10: Banddiagramm der blau emittierenden OLED mit einer PEDOT:PSS-Schicht oder einer flüssigprozessierten WO_3 -Schicht zur Verbesserung der Lochinjektion.

Abbildung 8.10 veranschaulicht die Energieniveaus entsprechender TCTA:Flrpic-OLEDs. Die Austrittsarbeit von WO_3 ($\Phi = 5,7\text{eV}$) wurde der Literatur entnommen und stellt einen typischen Wert für WO_3 -Schichten dar, die zuvor Luft ausgesetzt waren. [215] Anhand des Banddiagramms lässt sich vermuten, dass PEDOT:PSS mit einem Transportniveau bei $\Phi = 5,2\text{eV}$ keine ideale Lochinjektion in das tiefliegende HOMO des Matrixmaterials TCTA gewährleisten kann.

Dieses Verhalten wird anhand der LJV-Kennlinie in Abbildung 8.11 a ersichtlich. Für einen gegebenen Strom (hier: $J = 1\text{mA}/\text{cm}^2$) ist für OLEDs mit PEDOT:PSS-Schicht eine deutlich höhere Betriebsspannung ($V(1\text{mA}/\text{cm}^2) = 7,5\text{V}$) nötig, als bei der Verwendung der aufgedampften WO_3 -Schicht ($V(1\text{mA}/\text{cm}^2) = 6,2\text{V}$). Vergleicht man die Stromdichte der OLEDs mit aufgedampfter WO_3 -Schicht mit den Kennlinien der mittels $\text{W}(\text{OEt})_5$ und $\text{W}(\text{OEt})_6$ aus der Flüssigphase abgeschiedenen Schichten, so lässt sich nahezu kein Unterschied in den elektrischen Kenndaten feststellen. Dabei ist die flüssigprozessierte WO_3 -Schicht sowohl unabhängig vom verwendeten Präkursor, als auch, im Falle von $\text{W}(\text{OEt})_6$,

von der Umgebung während der Konversion. Sowohl an Luft als auch unter Inertgas umgesetztes WO_3 weist eine gute Übereinstimmung mit der thermisch sublimierten Referenz auf. Betrachtet man die Einsatzspannung der OLEDs, so kann diese durch die Verwendung von WO_3 anstelle von PEDOT:PSS um etwa 0,6 V auf etwa 4,3 V reduziert werden.

Aufgrund der bei konstanter Leuchtdichte reduzierten Ströme und Spannungen lässt sich zudem eine erhöhte Stromeffizienz bzw. Lichtausbeute erzielen. Die Stromeffizienz steigt dabei von 8 cd/A in OLEDs mit PEDOT:PSS auf 14 cd/A mit WO_3 , die Lichtausbeute steigt von 3,5 lm/W auf 7 lm/W (Abbildung 8.11 b). Auch hier spielt die Umgebungsatmosphäre während der Konversion des $\text{W}(\text{OEt})_6$ -Präkursors keine Rolle. Analog zu den MoO_3 -Injektionsschichten in Kapitel 8.1 lässt sich ebenfalls ein Abfall der Lichtausbeute hin zu hohen Leuchtdichten feststellen. Dieser lässt sich erneut gemäß Giebink *et al.* durch eine unterschiedlich effiziente Injektion auf ein Ladungsträger-Ungleichgewicht in der Emissionsschicht zurückführen. [209–211]

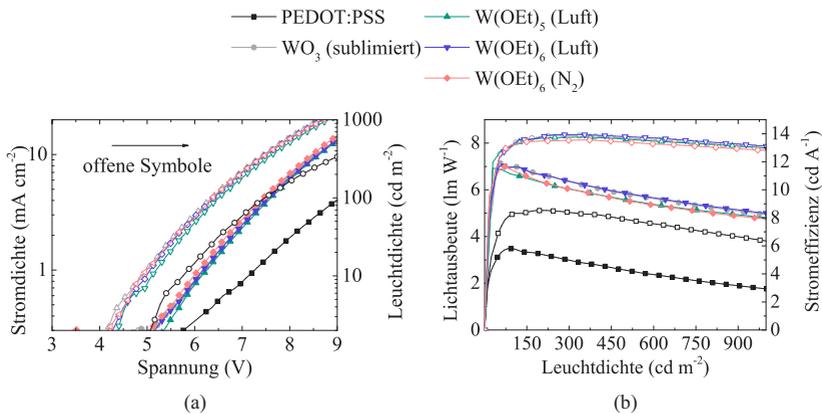


Abbildung 8.11: (a) Bei gegebener Leuchtdichte zeigt die JLV-Kennlinie der OLED eine deutliche Reduktion der Stromdichte und der Spannung. (b) Zudem lässt sich eine deutliche Steigerung der Stromeffizienz und Lichtausbeute der OLED beim Ersetzen der PEDOT:PSS- durch die WO_3 -Schicht feststellen.

Probenherstellung und Charakterisierung

Für die Charakterisierung der Lochinjektionsschichten findet das in Kapitel 4.5.1 vorgestellte Probenlayout Verwendung.

Die Herstellung der WO_3 -Lochinjektionsschichten ist ähnlich der Herstellung von MoO_3 -Schichten, weshalb der Herstellungsprozess für beide Materialien zusammengefasst beschrieben werden soll. Die 1:1 mit Wasser verdünnte PEDOT:PSS-Dispersion (CleviosTM P VP AI 4083) wurde bei 4000 1/min aufgeschleudert und anschließend bei 130°C im Vakuumofen vollständig getrocknet. Die $\text{Mo}(\text{OEt})_5$ -Lösung, sowie die beiden WO_3 -Präkursoren $\text{W}(\text{OEt})_5$ und $\text{W}(\text{OEt})_6$, wurden vor der Applikation mit Ethanol verdünnt. Für $\text{Mo}(\text{OEt})_5$ wurde ein Verhältnis von 1:120 und für die beiden WO_3 -Präkursoren ein Verhältnis von 1:80 verwendet. Um eventuelle Agglomerate vor der Applikation zu entfernen, wurden alle drei Materialien mit einem $0,22\ \mu\text{m}$ Polytetrafluorethylen (PTFE)-Filter gefiltert.

Die Präkursoren werden anschließend unter Inertgasatmosphäre bei 4000 1/min auf ein zuvor O_2 – Plasma behandeltes Substrat aufgeschleudert und zur Konversion für ≈ 10 min an Luft gelagert. Die $\text{Mo}(\text{OEt})_5$ -Schichten müssen zudem gleichzeitig bei 150°C geheizt werden. Während $\text{Mo}(\text{OEt})_5$ und $\text{W}(\text{OEt})_5$ zwingend an Luft umgesetzt werden müssen, kann die $\text{W}(\text{OEt})_6$ -Schicht auch unter Stickstoffatmosphäre innerhalb von 10 min vollständig konvertiert werden.

Für die Emissionsschicht wurde das Matrixmolekül TCTA in einer Konzentration von 10 mg/ml und der phosphoreszierende Emitter Flrpic in einer Konzentration von 1 mg/ml in Tetrahydrofuran (THF) gelöst und anschließend im Verhältnis 1:1 miteinander vermischt. Dies entspricht einem Mischungsverhältnis von 10 wt.%. Die daraus resultierende Lösung der Konzentration 5,5 mg/ml wurde bei 1000 1/min aufgeschleudert. Es hat sich herausgestellt, dass, aufgrund des niedrigen Siedepunkts von THF (50°C), ein zusätzliches Ausheizen der Schicht nicht notwendig ist. Die Substrate können direkt in die Aufdampfanlage geschleust und bei einem Druck von 10^{-6} mbar mit 20 nm des lochblockenden Materials TPBI sowie einer Kathode aus 0,7 nm LiF gefolgt von 200 nm Al bedampft werden.

Zur Charakterisierung der $\text{Mo}(\text{OEt})_5$ -Schicht kamen die unterschiedlichen oberflächensensitiven Messverfahren KPFM, EDX, UPS und XPS zum Einsatz. Die Messungen des CPD wurden im Vergleich zu einer thermisch sublimierten MoO_3 -Schicht an einem AFM von Veeco Instruments mit einem scanning probe micros-

copy Control System (Nanonis GmbH) durchgeführt. Als Cantilever eignet sich ein leitfähiger Silizium Cantilever (Nanosensors) mit einer Resonanzfrequenz von 75 kHz.

Für die EDX-Messungen beträgt die Energie des Primärelektronenstrahls ausschließlich 5 keV, um die Eindringtiefe in das Material zu reduzieren. Zudem lassen sich so strahlinduzierte Defekte in der Schicht vermeiden. Die Spektren wurden über eine Fläche von 2300 μm^2 aufgenommen. Die Messzeit betrug 5 min bei einem Elektronenstrom von 1,6 nA.

Die XPS- und UPS-Spektren konnten für Mo(OEt)₅ mit einem PHI Versa-Probe 5000 Analysesystem mit integrierter monochromatischer Al K α Röntgenquelle, einer Standard Helium Entladungslampe und einem Photoelektronendetektor durchgeführt werden. Im Fall der W(OEt)₅ und W(OEt)₆ Schichten wurde ein Spektrometer von Thermo Fisher eingesetzt, welches ebenfalls mit einer monochromatischen K α Röntgenquelle bestückt ist. Durch Beschuss mit einem Ar⁺ Ionenstrahl wurden Tiefenprofile auf einer Fläche von (2 x 4) mm² und unter einem Einfallswinkel von 30° aufgenommen.

Die Oberflächenrauigkeit der WO₃-Filme wurde mittels eines AFMs (JPK NanoWizard 2) bestückt mit einem „non-coated NCH Pointprobe silicon SPM sensor“ der NanoWorld AG bestimmt. Die Resonanzfrequenz liegt bei 320 kHz und die Federkonstante bei k=42 N/m.

8.3 Modifizierte ZnO-Schichten zur Verbesserung der Elektroneninjektion

Der Fokus dieses Kapitels liegt auf der Entwicklung einer flüssigprozessierten Elektronen-Injektionsschicht und der Integration dieser in eine OLED in invertierter Bauteilarchitektur. Aufgrund der hohen Luftstabilität bei gleichzeitig guter Elektroneninjektion, könnte die hier entwickelte invertierte Bauelementarchitektur die Basis für einen zukünftigen ambienten Herstellungsprozess von flüssigprozessierten OLEDs liefern.

Um ein ausgeglichenes Ladungsträgergleichgewicht in der Emissionsschicht zu gewährleisten und somit z. B. den in Kapitel 8.1 und 8.2 gezeigten Effizienzverlust bei hohen Leuchtdichten zu vermeiden, spielt neben einer guten Lochinjektion in die Emissionsschicht der OLED auch eine effiziente Elektroneninjektion eine elementare Rolle.

Heute wird eben diese Elektroneninjektionsschicht (EIL) nahezu immer aus dem Vakuum abgeschieden. Der Grund dafür ist, dass für eine effiziente Elektroneninjektion in das LUMO des angrenzenden Halbleiters in der Regel ein Material mit einer niedrigen Austrittsarbeit < 3 eV benötigt wird. Materialien, die solch niedrige Austrittsarbeiten aufweisen (z. B. Kalzium, Barium, BPhen:Lithium (Li)), zeichnen sich durch schwach gebundene Elektronen aus. [216–218] Daher sind diese Materialien oft sehr reaktionsfreudig und damit ausschließlich unter inerten Bedingungen stabil. Aufgrund dessen sind diese Materialien nicht für die Flüssigprozessierung geeignet.

Aus dem Bereich der organischen Photovoltaik sind Extraktionsschichten auf Basis von Metalloxiden wie ZnO oder TiO₂ bekannt. [219–224] Diese werden bei der Flüssigprozessierung in Form von Nanopartikeln oder Präkursoren abgeschieden. Diese Schichten konnten in ersten Versuchen teilweise in OLEDs integriert werden. [225–233] Allerdings weisen die OLEDs, aufgrund der vergleichsweise hohen Austrittsarbeiten von ZnO und TiO₂ (≈ 4 eV), nur sehr moderate Effizienzen auf.

Ein sehr vielversprechender alternativer Ansatz ist der Einsatz von Molekülen mit großem Dipolmoment. Ein hohes Dipolmoment liegt vor, wenn die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der negativen und positiven Ladungen innerhalb eines Moleküls örtlich getrennt vorliegen. Richten sich die Moleküle nun geordnet auf einer Oberfläche an, verschiebt sich das Vakuumniveau und die Injektionsbarriere

kann je nach Richtung des Dipolmoments beeinflusst werden. Zeigt die negative Seite des Dipols in Richtung der Oberfläche, wird deren Austrittsarbeit verringert, während sich die Austrittsarbeit erhöht wenn das positive Ende der Oberfläche zugewandt ist. [234] Das Dipolmoment hängt bei Oberflächen-Modifikatoren und selbst-ausrichtenden Monolagen (engl. self-assembled monolayer, SAM) sehr stark von der physikalischen (z. B. van der-Waals-Kräfte) und der chemischen Bindung mit der darunterliegenden Schicht ab. [219, 235–239] Thiophen-basierte SAMs weisen z. B., aufgrund der hohen Affinität von Schwefel zu Gold, oft eine sehr geordnete Struktur und damit ein gerichtetes Dipolmoment auf Goldoberflächen auf. [240–242] Während es sich bei SAMs meist um niedermolekulare Verbindungen handelt, so handelt es sich bei Oberflächen-Modifikatoren meist um Polymere.

Erst vor kurzem konnte die Wechselwirkung mit der Oberfläche bei Polymeren wie Poly[(9,9-bis(3'-(N,N-dimethylamino)propyl)-2,7-fluoren)-alt-(2,7-(9,9-octylfluoren))] (PFN), Polyethyleneimin (PEI) bzw. Polyethylenimin Ethoxylat (PEIE) nachgewiesen werden. [243–246] Speziell die Polymere PEI (Abbildung 8.12 a) und PEIE ragen durch ein hohes Dipolmoment auf vielen unterschiedlichen Oberflächen wie z. B. ITO, ZnO, Gold, Silber, Aluminium oder auch PEDOT:PSS heraus. [244]

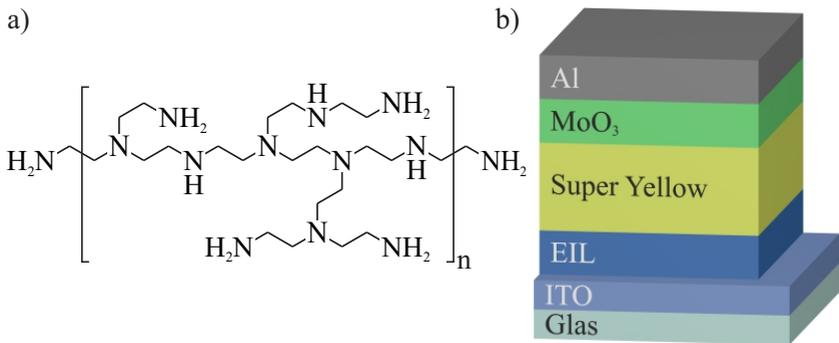


Abbildung 8.12: (a) Strukturformel des als Oberflächen-Modifikator eingesetzten Moleküls PEI. (b) Bauteilarchitektur mit einer ZnO/PEI Elektroneninjektionsschicht.

Im folgenden wird die Oberfläche einer ZnO-Schicht mit dem Polymer PEI modifiziert, um durch die Kombination der beiden Flüssigprozesse eine verbesserte

Elektroneninjektion zu erreichen. Die invertierte Bauteilarchitektur (Abbildung 8.12 b) wurde gewählt, da diese vom Herstellungsprozess für die spätere industrielle Anwendung einfacher als die reguläre Architektur ist. Zur Herstellung der ZnO-Schicht kommt der in Ethanol gelöste Zinkacetylacetonat Hydrat ($\text{Zn}(\text{acac})_2$) Präkursor zum Einsatz. Dieser wird mittels Spincoating auf ein ITO-Substrat appliziert und unter ambienten Bedingungen bei 120°C in ZnO konvertiert. PEI wird anschließend ebenfalls mittels Aufschleudern aus einer 0,4 wt.-%igen Methylglycol-Lösung abgeschieden.

Zur Bestimmung der Änderung der Austrittsarbeit der Oberfläche und zur Untersuchung der Eignung für die Integration in eine invertierte OLED wurden zunächst XPS-Messungen durchgeführt. Als Referenz wurden neben der ITO/ZnO/PEI-Schichtkombination auch eine unbeschichtete, eine mit PEI und eine mit ZnO beschichtete ITO-Elektrode untersucht.

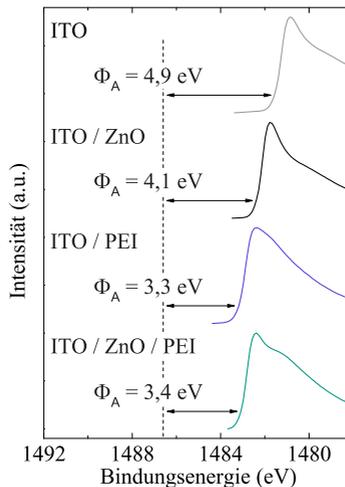


Abbildung 8.13: Austrittsarbeit der ITO, ITO/ZnO, ITO/PEI und ITO/ZnO/PEI Elektroden. Die Austrittsarbeit ist mittels XPS aus der Differenz der Photonenenergie ($\text{AlK}\alpha = 1486,6 \text{ eV}$) und der Sekundär-Elektronenkante bestimmt.

Abbildung 8.13 zeigt die ermittelten Austrittsarbeiten relativ zur Anregungsenergie der Röntgenstrahlung von $1486,6 \text{ eV}$. Dabei konnte festgestellt werden, dass sich die Austrittsarbeit von ITO ($\Phi_A = 4,9 \text{ eV}$) durch das Aufbringen von PEI

auf $\Phi_A = 3,3 \text{ eV}$ reduzieren lässt. Mit ZnO beschichtete ITO-Substrate weisen dagegen eine Austrittsarbeit von $\Phi_A = 4,1 \text{ eV}$ auf, die Kombination aus allen drei Materialien ITO, ZnO und PEI resultiert in einer für die Injektion in OLEDs ausreichend niedrigen Austrittsarbeit von $\Phi_A = 3,4 \text{ eV}$.

Ohne Injektionsschicht ergibt sich aufgrund der Austrittsarbeit von ITO und dem LUMO von Super Yellow ($E_{\text{LUMO}} \approx -3,0 \text{ eV}$) eine hohe Injektionsbarriere für Elektronen. Gleichzeitig ist die Differenz zwischen HOMO des Emitters und dem Fermi-niveau der Elektrode sehr gering. Dies führt zu einer erhöhten Wahrscheinlichkeit für die Rekombination an der Grenzfläche ITO/Super Yellow und somit zu einem (Loch-) Leckstrom durch das Bauelement. Die energetische Situation innerhalb der OLED lässt sich anhand des Banddiagramms in Abbildung 8.14 verdeutlichen. An dieser Bauteilarchitektur konnte keine Elektrolumineszenz beobachtet werden, weshalb sie nicht weiter betrachtet wurde.

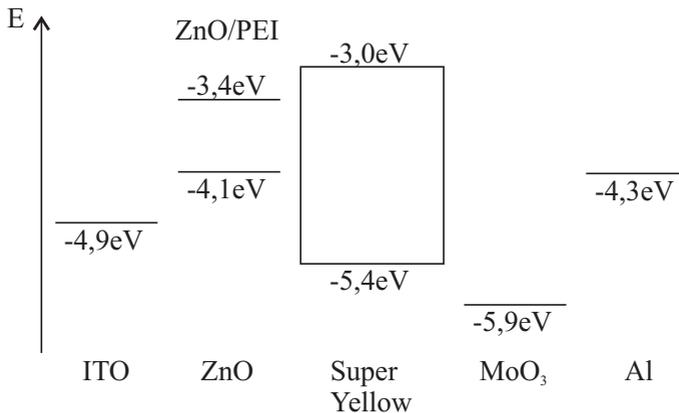


Abbildung 8.14: Banddiagramm der hier erforschten invertierten OLED. Die hohe Austrittsarbeit von ITO resultiert in einer extremen Barriere für Elektronen. Diese Barriere kann durch Integration einer Injektionsschicht reduziert werden.

Durch den Einsatz von ZnO als EIL können die Austrittsarbeit der Kathode auf $\Phi_A = 4,1 \text{ eV}$ und damit auch die Injektionsbarriere gesenkt (Abbildung 8.14) und elektrolumineszierende Bauelemente mit einer Einsatzspannung von $3,2 \text{ V}$ hergestellt werden. Der Einsatz von ITO/PEI (ohne ZnO-Schicht zwischen ITO und PEI) resultiert zwar in einer niedrigen Injektionsbarriere für Elektronen,

trotzdem weisen die OLEDs nur sehr niedrige Effizienzen bei einer schlechten Reproduzierbarkeit auf: Das Fehlen einer Transportschicht zwischen ITO und Emitter bewirkt ein Exzitonen-Quenching in der Nähe der ITO-Elektrode. Dieser Ansatz wurde daher im Folgenden nicht weiter betrachtet.

ITO/ZnO/PEI weist eine zu ITO/PEI vergleichbare Austrittsarbeit auf. Durch den zusätzlich gewonnenen Abstand (aufgrund der ZnO-Schicht) zur ITO-Elektrode kann das Quenching reduziert und die Reproduzierbarkeit deutlich gesteigert werden. Es konnten OLEDs mit einer Einsatzspannung von 2,1 eV gebaut werden. Diese korreliert sehr gut mit der Bandlücke von Super Yellow, was auf eine verlustfreie Injektion der Ladungsträger hinweist. Die LJV-Kennlinie der OLEDs sind in Abbildung 8.15 a gezeigt.

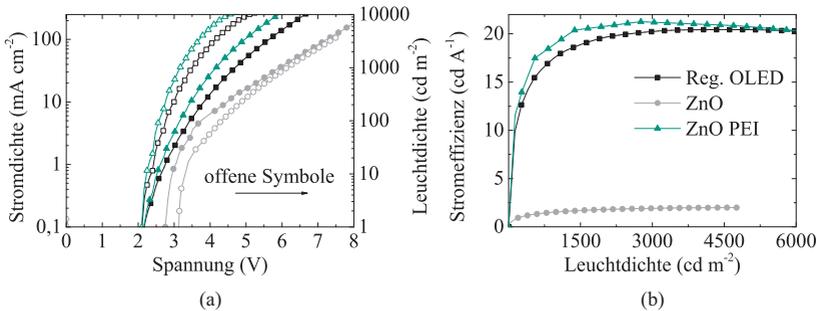


Abbildung 8.15: (a) LJV-Kennlinie der flüssigprozessierten invertierten OLED mit ITO/ZnO- oder ITO/ZnO/PEI-Kathode im Vergleich zu einer OLED im Standard-Aufbau. Die ZnO/PEI-Elektroneninjektionsschicht ermöglicht einen verbesserten Stromfluss durch das Bauteil und damit eine höhere Leuchtdichte. (b) OLEDs mit ITO/ZnO/PEI-Kathode zeigen eine deutlich erhöhte Stromeffizienz in Abhängigkeit von der Leuchtdichte im Vergleich zu OLEDs mit ITO/ZnO. Gleichzeitig können mit der invertierten vergleichbare Ergebnisse wie in der regulären OLED-Architektur erzielt werden.

Für die Referenz-Bauteile mit ITO/ZnO-Kathode kann eine Stromeffizienz von 2 cd/A erreicht werden (Abbildung 8.15 b). Aufgrund der reduzierten Injektionsbarriere erhöht sich die Stromeffizienz bei Integration der zusätzlichen PEI-Schicht drastisch. Die Kombination aus ZnO und PEI ermöglicht eine Effizienz von 22 cd/A und übersteigt somit die Effizienz der ZnO-Referenzbauteile deutlich. Im Vergleich zu der etablierten regulären Architektur (ITO/MoO₃/Super

Yellow/LiF/Al), zeigen sich nahezu keine Unterschiede in den optoelektronischen Kenndaten (Abbildung 8.15). Somit kann mit ITO/ZnO/PEI eine zu LiF/Al konkurrenzfähige, jedoch flüssigprozessierte, Kathode realisiert werden.

8.3.1 Stabilität der modifizierten ZnO-Schicht

Die invertierte OLED mit ZnO/PEI als EIL ermöglicht des Weiteren den Verzicht auf die bereits angeführten, typischerweise thermisch sublimierten, reaktiven Materialien wie Kalzium oder Barium, was einen wichtigen Baustein zur Herstellung langzeitstabiler Bauelemente darstellt.

Um die Stabilität zu untersuchen, wurde die hier entwickelte invertierte OLED mit einer OLED regulärer Architektur mit ITO/PEDOT:PSS-Anode und LiF/Al-Kathode verglichen. Hierzu wurden die Bauteile unter inerten Bedingungen gefertigt und initial ohne Sauerstoffkontamination vermessen. Anschließend wurden die unverkapselten Bauteile in Luft gelagert und täglich bei einem konstanten Strom vermessen. Bei der initialen Messung, bei einer Stromdichte von $J=40 \text{ mA/cm}^2$, zeigt die reguläre Architektur eine höhere Leuchtdichte ($L_{\text{reg}} = 8600 \text{ cd/m}^2$) als die invertierte Architektur ($L_{\text{inv}} = 5900 \text{ cd/m}^2$). Nach einigen Stunden unter ambienter Atmosphäre hingegen zeigte die reguläre Referenz bereits starke Anzeichen von Degradation in Form von sogenannten „dark spots“ innerhalb der Leuchtfläche (Fotografie Abbildung 8.16). Nach nur einem Tag ist die OLED so stark degradiert, dass es nicht mehr möglich war, den Strom von $J=40 \text{ mA/cm}^2$ aufrecht zu erhalten. Auch bei niedrigeren Stromdichten nahm die Anzahl der dark-spots kontinuierlich zu, bis die OLED nach drei Tagen vollständig zerstört war. Ein ähnlicher Degradationsverlauf, durch die Kontamination mit Luft, konnte bereits für organische Solarzellen mit LiF/Al Kathode beobachtet werden. [247]

Auf der anderen Seite weist die OLED mit invertierter Bauelementarchitektur auch nach sieben Tagen keinerlei sichtbare Defekte auf. Abbildung 8.16 zeigt die Spannung und die Leuchtdichte der bei einer konstanten Stromdichte von $J=40 \text{ mA/cm}^2$ im Laufe der Zeit. Das invertierte Bauteil zeigt dabei nur einen mäßigen Abfall der Leuchtdichte von ($L_{\text{inv}} = 5900 \text{ cd/m}^2$) auf ($L_{\text{inv}} = 4550 \text{ cd/m}^2$). Die für das Aufrechterhalten der Stromdichte von $J=40 \text{ mA/cm}^2$ benötigte Spannung bleibt weitgehend unverändert.

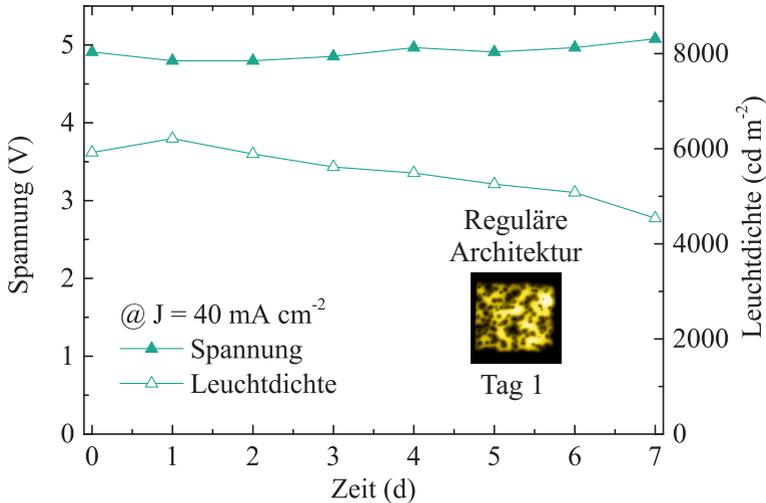


Abbildung 8.16: Spannung und Leuchtdichte einer an Luft gelagerten invertierten OLED mit ITO/ZnO/PEI-Kathode. Die OLED wurde bei einer konstanten Stromdichte von $J = 40 \text{ mA/cm}^2$ betrieben. Während die Spannung für eine Woche nahezu konstant ist, fällt die Leuchtdichte geringfügig ab. Die reguläre Architektur zeigt hingegen bereits nach einem Tag diverse Defekte (Inset).

Proben-Herstellung und Charakterisierung

Zur Herstellung der invertierten OLEDs mit ITO-Elektrode und ZnO/PEI Injektionsschicht wird ein Präkursor-Prozess basierend auf einer $\text{Zn}(\text{acac})_2$ -Lösung verwendet. Das $\text{Zn}(\text{acac})_2$ liegt zunächst in Pulverform vor und wird in einer Konzentration von 20 mg/ml in Ethanol gelöst. Um ein vollständiges Lösen zu gewährleisten, wird die Lösung zunächst 24 h bei 50°C gerührt. [221] Anschließend werden verbliebene Agglomerate mit einem $0,22 \mu\text{m}$ PTFE-Filter beseitigt. Bei der Applikation der $\text{Zn}(\text{acac})_2$ -Lösung ist darauf zu achten, dass das Substrat und die Lösung eine Temperatur von $\approx 50^\circ\text{C}$ besitzen. Anderenfalls können sich auch hier Agglomerate bilden. Zur Formung der $\text{Zn}(\text{acac})_2$ -Schicht wird die Lösung bei 2000 l/min aufgeschleudert und unmittelbar danach die Konversion zu ZnO bei 120°C durchgeführt. Die resultierende ZnO-Schicht weist eine Dicke von 35 nm auf.

Die 4 nm dicke PEI-Schicht wird aus einer 0,4 wt.-%igen Methylglycol-Lösung appliziert, die bei 4000 l/min aufgeschleudert und nach der Trocknung bei 100°C für 10 min an Luft ausgeheizt wird. Der Ausheizprozess führt zu einer Bindung der untersten PEI Moleküle mit der ZnO-Oberfläche. [244] Nicht gebundene Moleküle werden anschließend in einem Ethanol-Bad abgespült.

Super Yellow wird mit einer Konzentration von 4 mg/ml in Toluol gelöst und anschließend bei 1000 l/min aufgeschleudert (70 nm).

Die MoO₃-Injektionsschicht sowie die Al-Elektrode wurden mit einer Schichtdicke von 10 nm bzw. 200 nm bei einem Druck von $\approx 10^{-6}$ mbar thermisch sublimiert.

Die Messung der optoelektronischen Kenndaten erfolgte über ein mittels einer Standard Halogen Lampe (Philips FEL-1000 W) kalibriertes Spektrometer. Die elektrischen Kenndaten (Strom, Spannung) wurden über eine SMU (Keithley 238) aufgezeichnet.

Die Bestimmung der Austrittsarbeit erfolgte über die Spektroskopie der Rumpfelektronen an einem XPS-Messsystem der Firma Thermo Fisher Scientific. Das Messsystem ist mit einer monochromatischen K α Röntgenquelle sowie einem speziellen Probenhalter zur Bestimmung der Austrittsarbeit bzw. der Fermienergie ausgestattet.

9 Transparente OLEDs

Transparente OLEDs werden von namhaften Leuchtenherstellern bereits als ein vielversprechendes Konzept für die Beleuchtung der Zukunft gehandelt. Zwei transparente Elektroden ermöglichen z. B. die Integration in Fenster. Während so eine natürliche Beleuchtung simuliert werden kann, bietet das leuchtende Fenster gleichzeitig einen Sichtschutz von außen. Um dies zu realisieren, müssen diverse Anforderungen an die OLED erfüllt werden. So spielt z. B. bei großen Flächen der hohe Preis für Indium eine entscheidende Rolle, weshalb Anstrengungen unternommen werden müssen das teure ITO durch günstigere alternative Materialien zu ersetzen.

Die in Kapitel 8.3 entwickelte Elektroneninjectionsschicht, ermöglicht nicht nur den Bau luftstabiler, invertierter OLEDs, sondern sie ermöglicht auch die Weiterentwicklung hin zu transparenten OLEDs.

9.1 Transparente Hybridelektroden

Der Fokus des folgenden Kapitels liegt auf der Entwicklung einer transparenten Hybridelektrode und der Integration dieser in eine OLED mit invertierter Architektur. Aufgrund der hohen Transparenz bei gleichzeitig niedrigem Flächenwiderstand ($R_{\square} = 8,5 \Omega/\square$) ermöglicht die flüssigprozessierte Hybridelektrode das Ersetzen der aufgedampften Aluminiumelektrode und somit den Bau transparenter OLEDs.

Zunächst wurde gemäß Abbildung 9.1 a eine transparente Gegenelektrode aus einem hoch-leitfähigen PEDOT:PSS-Derivat entwickelt. Das hier verwendete PEDOT:PSS-Derivat CleviosTM PH 1000 zeichnet sich durch eine verhältnismäßig hohe Leitfähigkeit und eine hohe Transparenz im sichtbaren Bereich des Spektrums aus.

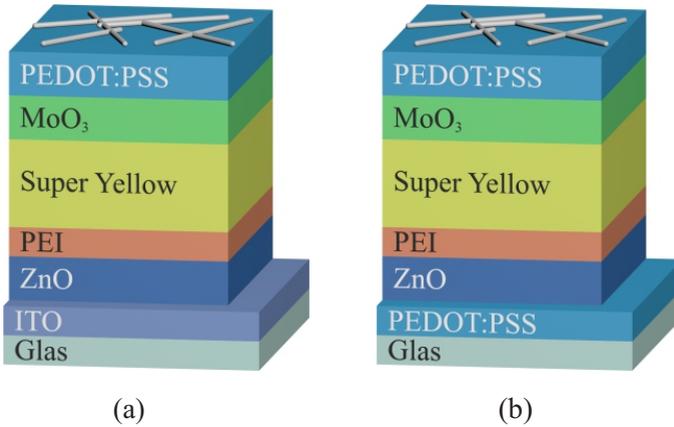


Abbildung 9.1: Architektur der transparenten OLED: a) Verwendung einer ITO-Kathode. b) Vollständig flüssigprozessierter Aufbau. Silbernanodrähte auf der PEDOT:PSS Gegenelektrode sorgen für eine erhöhte Leitfähigkeit.

Trotzdem weisen OLEDs mit einer PEDOT:PSS-Elektrode einen erhöhten Serienwiderstand ($R_s = 114 \Omega \text{ cm}^2$) und damit eine hohe Einsatzspannung von 3,9 V auf. [88] Der hohe Serienwiderstand ist in erster Linie auf haftvermittelnde Additive zurückzuführen, welche für eine gute Benetzung des PEDOT:PSS auf der MoO_3 Oberfläche benötigt werden. Diese senken unter anderem die Leitfähigkeit des PEDOT:PSS von 750 S/cm auf 550 S/cm. [248] Um die Leitfähigkeit der PEDOT:PSS-Elektrode zu erhöhen und so den Serienwiderstand des Bauelementes zu reduzieren, soll wie es bereits für organische Solarzellen von Reinhard *et al.* gezeigt wurde, ein Silbernetzwerk aus Silbernanodrähten (Ag-ND) auf die PEDOT:PSS-Schicht appliziert werden. [249]

Abbildung 9.2 zeigt eine REM-Aufnahme der Nanodrähte auf der PEDOT:PSS-Schicht. Es ist zu erkennen, dass die Nanodrähte ein zufällig verteiltes Netzwerk auf der darunterliegenden Schicht ausbilden, welches den geringen Flächenwiderstand der Hybridelektrode von $R_{\square} = 8,5 \Omega / \square$ ermöglicht.

Zur optischen Charakterisierung der Elektrode zeigt Abbildung 9.3 die Transmission der reinen PEDOT:PSS-Schicht, die des Silbernetzwerkes sowie der daraus resultierenden Hybridelektrode. Die Transmission der PEDOT:PSS-Schicht allein

liegt bei $\approx 90\%$. Beim Applizieren des Silbernetzwerkes sinkt die Transmission zwischen 380 nm und 800 nm auf $\approx 75\%$.

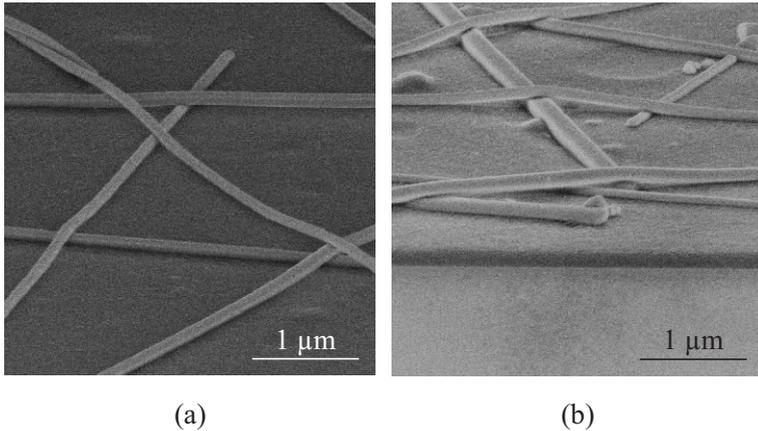


Abbildung 9.2: REM-Aufnahme der PEDOT:PSS/Silbernanodrähte Hybridelektrode: (a) Draufsicht (b) Seitenansicht.

Vergleicht man die Eigenschaften der Hybridelektrode mit einer 120 nm dicken Elektrode aus ITO, so ist die Transmission der Hybridelektrode etwas niedriger ($T_{\text{ITO}} \approx 90\%$), der Flächenwiderstand der ITO-Elektrode hingegen etwas ($R_{\square, \text{ITO}} \approx 13 \Omega/\square$) höher.

Durch den Einsatz der Hybridelektrode wurde eine transparente OLED realisiert. Allerdings bleibt die Effizienz der transparenten OLED mit 5 cd/A (Abbildung 9.4) weit hinter typischen OLEDs mit Aluminiumelektrode zurück (Kapitel 8.3). Dies lässt sich zum einen dadurch erklären, dass nun die spiegelnde Aluminiumelektrode fehlt und so etwa 50% des emittierten Lichtes bei der Messung nicht berücksichtigt werden. Des weiteren lässt sich nach van Dijken *et al.* die reduzierte Leuchtdichte auf Quenching an der PEDOT:PSS-Elektrode zurückführen. [250] Hinzu kommt, dass die Einsatzspannung der transparenten OLED mit Hybridelektrode mit 2,5 V zwar niedriger (Abbildung 9.4) ist als bei Verwendung einer reinen Polymerelektrode (3,9 eV), allerdings noch immer höher als die des Bauteils mit Aluminiumelektrode (2,1 V). Dies lässt sich auf eine schlechtere Leitfähigkeit der Hybridelektrode im Vergleich zum Aluminium zurückführen.

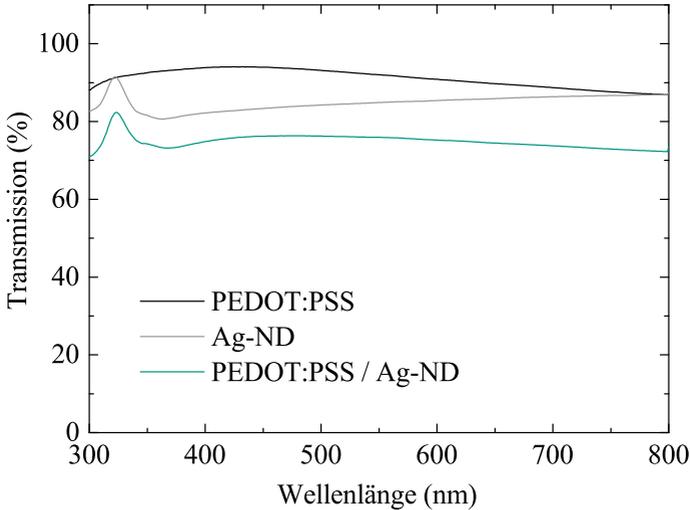


Abbildung 9.3: Transmissions-Spektrum der transparenten Hybridelektrode im Vergleich zur Transmission der reinen PEDOT:PSS-Schicht und einer Schicht aus Silbernanodrähten.

Die Stromdichte bei der Einsatzspannung ($J_{\text{Trans}} = 0,11 \text{ mA/cm}^2$) liegt im Vergleich zur OLED mit Aluminium-Elektrode ($J_{\text{Al}} = 0,04 \text{ mA/cm}^2$) leicht höher, was gegebenenfalls der, durch die Additive verursachten, Injektionsbarriere an der PEDOT:PSS-Elektrode zuzuordnen ist. Diese zusätzliche Barriere entsteht, da die Additive die Austrittsarbeit des PEDOT:PSS senken. [251]

Um den Einfluss des PEDOT:PSS auf die Emissionsschicht weitergehend zu untersuchen, wurden OLEDs in regulärer Architektur mit PEDOT:PSS/MoO₃- und ITO/MoO₃-Anode hergestellt. Auf die Silbernanodrähte musste aufgrund der Oberflächenrauigkeit des Nanodrähtenetzwerks in der regulären Architektur verzichtet werden. Für die Elektroneninjektion wurde eine typische im Vakuum abgeschiedene LiF/Al-Elektrode gewählt. Die Ergebnisse belegen den Einfluss des PEDOT:PSS auf die Emissionsschicht. Auch hier kann aufgrund der Interaktion des PEDOT:PSS mit Super Yellow ein Anstieg der Einsatzspannung von 2,3 V auf 3,5 V beobachtet werden. [88] Der Spannungsanstieg ist vergleichbar mit der transparenten OLED ohne Silbernanodrähte. Für eine definierte Spannung ist die Leuchtdichte und Effizienz ebenfalls deutlich reduziert.

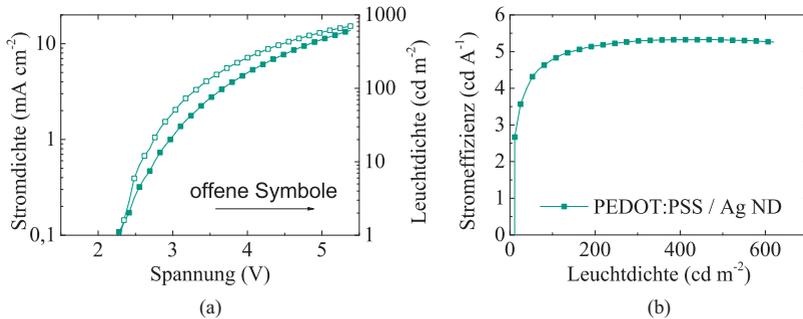


Abbildung 9.4: (a) LJV-Kennlinie der transparenten OLED mit einer Elektrode aus PEDOT:PSS und Silbernanodrähten. Die geringe Steigung der Kennlinie hin zu hohen Spannungen deutet auf einen dominanten Serienwiderstand hin. (b) Stromeffizienz der transparenten OLED über der Leuchtdichte.

9.2 Vollständig flüssigprozessierte transparente OLEDs

Der Fokus des folgenden Kapitels liegt in der Entwicklung vollständig flüssigprozessierter OLEDs. Unter Verwendung einer leitfähigen Polymerelektrode in Kombination mit der zuvor entwickelten Hybridelektrode lassen sich das ITO als auch die Aluminiumelektrode ersetzen. Die Transparenz der beiden Elektroden liegt bei über 70% im sichtbaren Bereich des Spektrum und ermöglicht so neben der vollständigen Flüssigprozessierung, den Bau transparenter OLEDs. Nach heutigem Stand der Forschung handelt es sich bei den im folgenden vorgestellten OLEDs um die ersten, flüssigprozessierten, transparenten OLEDs, welche inklusive beider Elektroden und aller Anpassungsschichten vollständig flüssigprozessierbar bzw. druckbar sind.

In einem weiteren Schritt wurde nun gemäß Abbildung 9.1 b zusätzlich zur Gegenelektrode auch die ITO-Elektrode durch eine hochleitfähige PEDOT:PSS-Schicht ersetzt. Die thermisch sublimierte MoO₃-Injektionsschicht wurde durch die in Kapitel 8.2 entwickelte flüssigprozessierte WO₃-Schicht ersetzt. Somit ist die OLED vollständig flüssigprozessiert und kann künftig mittels Druckverfahren hergestellt werden. Aufgrund der besseren Benetzung der PEDOT:PSS-Schicht auf der WO₃- im Vergleich zur MoO₃-Oberfläche konnte entgegen Kapitel 9.1

auf das Additiv zur besseren Benetzung verzichtet werden. Dies schlägt sich besonders in den Effizienzen des Bauteils nieder.

Misst man das emittierte Licht zunächst durch das Glas-Substrat (Kathode) und anschließend durch die Hybridelektrode (Anode), so erhält man das in beide Richtungen abgestrahlte Licht. Ist bei beiden Messungen die UJ-Kennlinie konstant, kann das in beide Richtungen emittierte Licht addiert und so eine Abschätzung über die Gesamtemission der OLED getroffen werden.

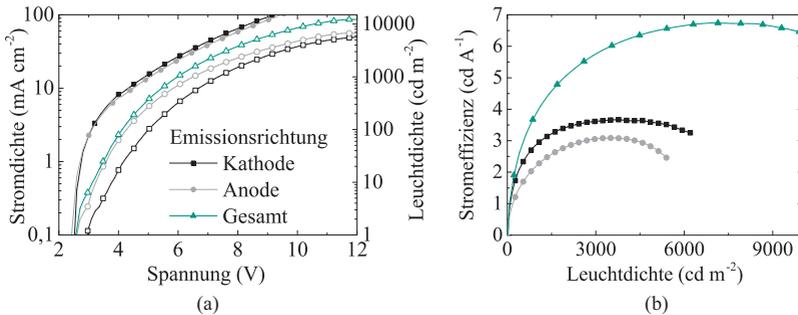


Abbildung 9.5: (a) LJV-Kennlinie der transparenten OLED: Das emittierte Licht wurde zum einen durch die PEDOT:PSS-Kathode und zum andern durch die PEDOT:PSS/Silbernanodrähte-Anode vermessen. Aufgrund der nahezu identischen UJ-Kennlinie beider Messungen kann in grober Näherung die Summe des in beide Richtungen emittierten Lichts berechnet werden. (b) Gemessene Stromeffizienz der OLED über der Leuchtdichte in beide Emissionsrichtungen sowie die berechnete Gesamteffizienz.

Abbildung 9.5 zeigt die LJV-Kennlinie der OLED bei Abstrahlung durch die Anode und die Kathode. Während die Stromdichte erwartungsgemäß in beide Richtungen nahezu identisch ist, so fällt bei der Leuchtdichte eine Abweichung auf. Dies lässt sich im Wesentlichen anhand der Transmission der beiden unterschiedlichen Elektroden erklären. Die Hybrid-Anode weist durch die zusätzlichen Silberdrähte eine etwas geringere Transparenz auf als die pure PEDOT:PSS-Kathode (Abbildung 9.6). Durch Addition der Emission des Lichtes der beiden Abstrahlrichtungen (90° zum Glassubstrat nach oben und unten) konnte so eine Gesamteffizienz von 7 cd/A erreicht werden.

Die Gesamt-Transmission des Bauteils ist gemäß Abbildung 9.6 hauptsächlich aufgrund der guten Transparenz der oberen und der unteren Elektrode von der

eingesetzten Emissionsschicht abhängig. Diese limitiert die Transmission durch ihre hohe Absorption speziell im Bereich zwischen 350 und 550 nm. Durch den Austausch der Super Yellow-Schicht durch ein Material mit großer Bandlücke kann die Transmission des Bauelements zukünftig gesteigert werden.

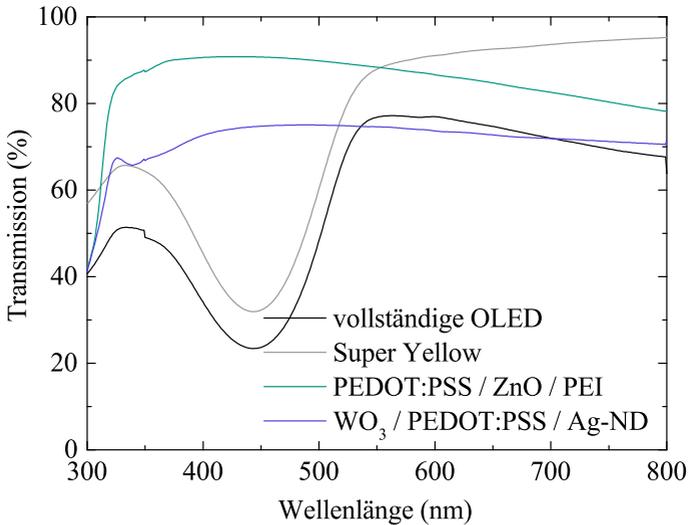


Abbildung 9.6: Transmission der OLED, sowie der beiden Elektroden inklusive Anpassungsschichten und der Super Yellow-Emissionsschicht. Die Transmission der OLED wird im wesentlichen von der Emissionsschicht beeinflusst.

Probenherstellung und Charakterisierung

Da der Herstellungsprozess für transparente OLEDs mit ITO-Elektrode auf der bereits in Kapitel 8.3 vorgestellten Architektur beruht, wird ausschließlich auf die Herstellung der Hybridelektrode aus PEDOT:PSS und einer Schicht aus Silbernanodrähten eingegangen.

Als Anode wurde das PEDOT:PSS-Derivat CleviosTM PH 1000 eingesetzt. Dieses liegt wie CleviosTM P VP AI 4083 in wässriger Form vor und es muss lediglich, um eine hohe Leitfähigkeit zu gewährleisten, 5 vol.% Dimethylsulfoxid (DMSO)

hinzugegeben werden. Die Hinzugabe von 5 vol.% der Additive Byk333 (Byk Additives & Instruments) und Dynol604 (Air Products) in Isopropanol (20 mg/ml) sowie 10 vol.% Isopropanol führen zu einer homogeneren Filmbildung auf der MoO₃-Oberfläche.

Da ein strukturiertes Aufbringen der Elektrode mittels Aufschleudern nicht möglich ist, gewährleisten zuvor aufgebrauchte Strukturierungsaufkleber eine definierte aktive Fläche der OLED (siehe Kapitel 4.5.3). Die eigentliche Elektrode wurde anschließend bei 1000 l/min aufgebracht und bei 100°C im Vakuumofen von eventuellen Lösemittel und Wasserrückständen befreit.

Die Silbernanodrähte (AgNW-115, Seashell Technology) wurden anschließend aus einer mit Isopropanol verdünnten Lösung (1,25 mg/ml) auf das Substrat getropft und unter Stickstoffatmosphäre getrocknet. Um Kurzschlüsse beim Abziehen des Strukturierungsaufklebers zu vermeiden, wurde dieser auf dem Substrat belassen. Für eine zuverlässigere Kontaktierung können optional Kontaktierungsflächen aus Metall aufgedampft werden.

Für die vollständige Flüssigprozessierung kann die ITO-Elektrode ebenfalls durch eine Schicht aus CleviosTM PH 1000 ersetzt werden. Der Herstellungsprozess folgt den zuvor beschriebenen Prozessparametern. Auf die Additive zur Benetzung kann auf Glas verzichtet werden. Die Strukturierung der Polymerkathode erfolgt durch ein Adhäsions-Klebeband und ein mit Lösemittel getränktes Reinigungsstäbchen.

Die thermisch sublimierte MoO₃-Schicht wurde -dem in Kapitel 8.2 beschriebenen Prozess folgend- durch eine WO₃-Schicht ersetzt. Lediglich das Lösemittel Ethanol wurde gegen Isopropanol getauscht, welches eine bessere Benetzung auf der Super Yellow-Oberfläche gewährleistet.

Die Transmissionsmessungen sind mit einem Agilent Cary 5000 UV-Vis-NIR Spektrophotometer (Agilent Technologies) durchgeführt worden. Alle Messungen wurden gegen eine zum Substrat identische Glas-Referenz durchgeführt, um den Einfluss auf Transmission bzw. Absorption bestimmen zu können.

10 Flüssigprozessierte Ladungsträger- Generationsschichten für Tandem-OLEDs

Der Fokus des folgenden Kapitels liegt in der Entwicklung flüssigprozessierter Ladungsträger-Generationsschichten. Hierzu wurden die innerhalb dieser Arbeit entwickelt Elektronen-Injektionsschicht (ZnO/PEI) mit dem MoO₃- sowie den WO₃-Präkursoren kombiniert. Durch Einsatz dieser CGL konnte nach heutigem Stand der Technik, die erste flüssigprozessierte Tandem-OLED realisiert werden. Die Separation der einzelnen Schichten wurde mittels STEM-, EDX- und ToF-SIMS-Messungen belegt. Die Einsatzspannung sowie die Effizienz der Tandem-OLED setzt sich aus der Addition der Kenndaten der Einzel-OLEDs zusammen, was auf eine gut funktionierende CGL hindeutet.

Ein kritischer Degradationsmechanismus in OLEDs ist ein hoher Betriebsstrom. [252, 253] Ein vielversprechendes Konzept, um den Stromfluss zu reduzieren und gleichzeitig die Leuchtdichte konstant zu halten, ist das „Stapeln“ von zwei oder mehreren OLEDs. Der geringere Strom ergibt sich daraus, dass sich bei einer gestapelten OLED im Idealfall pro injiziertem Elektronen-Lochpaar mehrere Photonen erzeugen lassen (ein Photon pro Emitterschicht).

Im Folgenden werden daher Konzepte erarbeitet, wie zwei OLEDs aus der Flüssigphase aufeinander appliziert werden können. Zur Realisierung einer solchen Tandem-Architektur ist eine CGL zur Verbindung der einzelnen OLEDs nötig, welche eine effiziente Injektion der Ladungsträger in die angrenzenden Schichten gewährleisten muss. CGLs bestehen im Allgemeinen aus Injektionsschichten mit hoher und niedriger Austrittsarbeit. Für thermisch sublimierte Tandem-OLEDs werden hier üblicherweise elektrisch dotierte Halb-

leiter wie N,N,N',N'-tetrakis(4-methoxyphenyl)-benzidin (MeO-TPD), dotiert mit 4 wt.% 2,2'-(perfluoro-naphthalen-2,6-diyliden)dimalononitril (F6-TCNQ), in Kombination mit Cäsium dotiertem BPhen eingesetzt. [254, 255] CGLs aus organisch-anorganischen Materialkombinationen wie BPhen:Cs₂CO₃ und WO₃ oder BPhen:Mg und MoO₃ wurden ebenfalls erfolgreich auf ihren Einsatz in aufgedampften Tandem-OLEDs untersucht. [127, 128]

Aufgrund der Limitierung durch den Einsatz von Lösemitteln ist die Auswahl von Materialien in der Flüssigprozessierung stark eingeschränkt. Speziell Injektionsschichten mit niedriger Austrittsarbeit wie Lithium, Cäsium oder Natrium dotiertes BPhen oder Aluminium-tris(8-hydroxychinolin) (Alq₃) eignen sich zwar ideal zur Elektroneninjektion, können aufgrund der hohen Reaktivität aber praktisch nicht aus der Flüssigphase abgeschieden werden. [71, 218, 256] Während in organischen Einzel- und Tandem-Solarzellen zur Extraktion von Elektronen oft Metalloxide wie TiO₂ oder ZnO zum Einsatz kommen, muss in OLEDs, aufgrund des deutlich höheren LUMOs der Emissionsschicht, auf andere Materialien zurückgegriffen werden.

In Kapitel 8.3 wurde ein Verfahren zur Herstellung einer flüssigprozessierten Elektronen-Injektionsschicht basierend auf einer modifizierten ZnO-Schicht vorgestellt. Diese soll nun mit den in Kapitel 8.1 und 8.2 vorgestellten Metalloxidpräkursoren mit hoher Austrittsarbeit zu einer CGL kombiniert und in eine Tandem-OLED integriert werden. Alternativ zu WO₃ und MoO₃ soll ein aus der Literatur bekannter V₂O₅-Präkursor auf seine Eignung für den Einsatz in der CGL untersucht werden. [205, 249]

Flüssigprozessierte OLEDs lassen es durch die Anwesenheit von Lösemitteln nur eingeschränkt zu, eine beliebige Anzahl unterschiedlicher funktionaler Schichten übereinander abzuschneiden. Für den Bau von Tandem-OLEDs müssen daher Materialien eingesetzt werden, die nach dem Applizieren unlöslich sind. Während dies im Allgemeinen nach der Konversion der unterschiedlichen Präkursoren auf die hier verwendeten Metalloxide zutrifft, so stellen diese jedoch keine Barriere gegen die Diffusion der Lösemittel dar. Für die Applikation des Emitters muss daher ein System gefunden werden, welches sich vernetzen lässt und nicht durch diffundierte Lösemittel aus den Folgeschichten abgespült werden kann. Hier bietet sich das Polymer Super Yellow an.

Super Yellow ist zum einen unlöslich in Alkoholen, zum anderen kann es durch Zuführen thermischer Energie bei gleichzeitiger Belichtung durch UV-Licht

„vernetzt“ werden. Der dabei vorgehende Vernetzungsprozess ist bisher nicht vollständig geklärt. Koehne *et al.* spekulieren über eine ineffiziente Polymerisation der Moleküle untereinander, die letztlich wegen des hohen molekularen Gewichtes von Super Yellow ($\approx 1000 \text{ kg/mol}$) ausreichend ist um eine verminderte Löslichkeit der Schicht zu induzieren. [169].

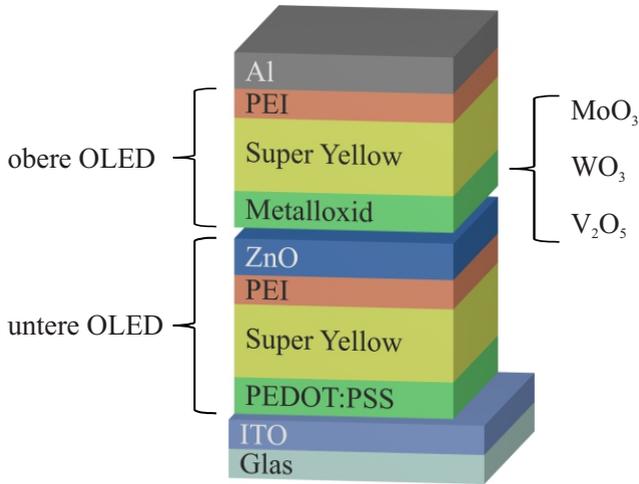


Abbildung 10.1: Architektur der Tandem-OLED. Die Lochinjektion in die obere OLED wird durch eines der aus der Flüssigphase abscheidbaren Übergangsmetalloxide MoO_3 , WO_3 bzw. V_2O_5 gewährleistet.

Abbildung 10.1 zeigt die eingesetzte Architektur der flüssigprozessierten Tandem-OLED. Um die unterschiedlichen Bauelemente möglichst vergleichbar zu halten, wurde ausschließlich die Lochinjektionsschicht der CGL variiert. Die Lochinjektion in die untere OLED wurde in allen drei Fällen durch das Material PEDOT:PSS realisiert.

Durch die Anwesenheit der Lösemittel galt es nachzuweisen, dass die große Anzahl an funktionalen Schichten erfolgreich und mit definierten Grenzflächen aufeinander abgeschieden wurden. Eine Analysemethode, die sich speziell für diese Fragestellung anbietet, ist das STEM in Kombination mit einem EDX-Messsystem. Hierfür wurde aus einer Tandem-OLED mit WO_3 in der CGL mittels FIB eine in etwa 50 nm breite Lamelle herausgelöst. Abbildung 10.2 a

zeigt die STEM-Aufnahme eines Ausschnittes der Lamelle. WO_3 wurde zunächst gewählt, da Wolfram mit $z=74$ im Vergleich zu Molybdän $z=42$ und Vanadium $z=23$ eine höhere Kernladungszahl aufweist. Die Elektronenstreuung an Wolfram ist daher stärker und das Bild kontrastreicher.

Der helle Bereich in der Mitte der Probe kann der WO_3 -Schicht innerhalb der CGL zugeordnet werden. Ein Kontrast zwischen der ZnO- und WO_3 -Schicht ist trotz eines hohen Unterschiedes der Kernladungen von Zink ($z=30$) und Wolfram nicht zu erkennen. Die hellen Bereiche am unteren und oberen Ende der Aufnahme können der ITO- sowie der Al-Elektrode zugeordnet werden. Einen Kontrastunterschied zwischen den Polymeren PEDOT:PSS und Super Yellow in der unteren OLED ist nur schwer, sowie zwischen Super Yellow und PEI in der oberen und unteren OLED gar nicht zu erkennen. Unter Zuhilfenahme der EDX-Spektroskopie, kann eine orts aufgelöste elementspezifische Analyse durchgeführt werden. Abbildung 10.2 b zeigt neben der STEM-Aufnahme der analysierten Stelle, zusätzlich die multivariate Analyse der für die Materialien charakteristischen Elemente. Deutlich zu sehen ist der rot hervorgehobene Bereich des WO_3 . Unterhalb der WO_3 -Schicht zeigt sich eine hohe ZnO-Konzentration die teilweise mit der WO_3 -Schicht überlagert ist. Da eine deutliche ZnO-Signalintensität unterhalb der WO_3 -Schicht zu erkennen ist, spricht die Überlagerung der Signale -aufgrund der hohen Oberflächenrauigkeit ($R_q = 10 \text{ nm}$) der ZnO-Schicht- für ein Hineinragen des ZnO in die WO_3 -Schicht.

Weiterhin gut zu erkennen sind die für die ITO- und Al-Elektrode charakteristischen Elemente Indium, Zinn (Sn) und Sauerstoff sowie Aluminium. Während zuvor kaum ein Unterschied zwischen PEDOT:PSS und Super Yellow zu erkennen war, lässt sich nun anhand des Schwefel (S)-Signals des PEDOT:PSS eine klare Separation der einzelnen Schichten erkennen. Die Separation der Super Yellow- und PEI-Schichten kann durch das Fehlen eines für ein Material charakteristischen Elements auch mit der EDX-Analyse nicht nachgewiesen werden. Abbildung 10.2 c zeigt die zur multivariaten Analyse dazugehörigen integrierten EDX-Signale und die in der Probe enthaltenen charakteristischen Elemente. Die Kupfer (Cu)- und Ga-Peaks lassen sich dem Mikroskop, sowie Rückständen von der FIB-Präparation zuordnen.

Untersuchung an Tandem-OLEDs mit MoO_3 und V_2O_5 haben gezeigt, dass beide Materialien aufgrund der geringeren Kernladungszahl einen schlechteren Kontrast liefern. Zudem ist vor allem V_2O_5 sehr empfindlich gegenüber Röntgenstrahlung, weshalb eine aussagekräftige STEM- und EDX-Analyse nicht möglich war.

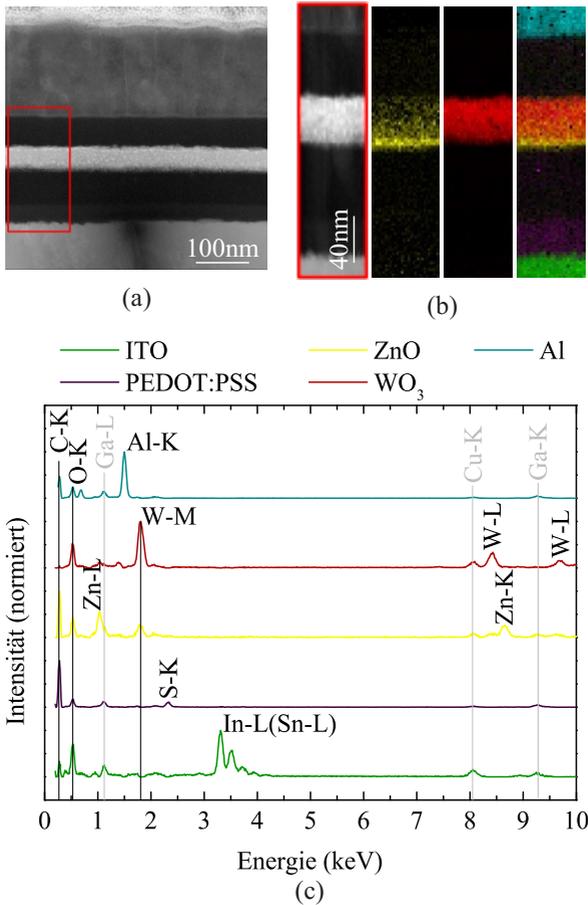


Abbildung 10.2: (a) HAADF-STEM-Querschnitts-Aufnahme der Tandem-OLED mit einer WO_3 Injektionsschicht in der CGL (b) Multivariate EDX Analyse der elementaren Verteilung innerhalb der OLED. (c) Das EDX-Signal gibt eine Übersicht über alle in der Probe vorhandenen Elemente.

Eine alternative Analyseverfahren ist das ToF-SIMS. Dabei wird die Probe mit einem Cs^+ -Ionenstrahl abgetragen und über ein Flugzeit-Massenspektrometer analysiert. Das so entstehende Tiefenprofil gibt Aufschluss über die vorhandenen Elemente.

Abbildung 10.3 a stellt zunächst die Elemente in Abhängigkeit der Sputterzeit für den Fall der Tandem-OLED mit WO_3 in der CGL dar. Beginnend von der Gegenelektrode finden sich Al_3^- -Ionen gefolgt von der PEI-Anpassungsschicht sowie der Emissionsschicht der oberen OLED, welche durch das C_4^- -Signal repräsentiert werden. Auch hier ist eine Unterscheidung der beiden Materialien technisch nicht möglich.

Es folgen W_2^- - und ZnO^- -Ionen, welche die CGL abbilden. Anschließend lassen sich wiederum C_4^- -Ionen der Anpassungs- und Emissionsschicht der unteren OLED finden. S_2^- - und InO_2^- -Ionen repräsentieren das PEDOT:PSS bzw. ITO. Aufgrund des geringen Überlappens der einzelnen Signale bestätigt das ToF-SIMS die mittels EDX gesammelten Daten.

Zu beachten ist, dass der durch den Cs^+ -Ionenstrahl induzierte Materialabtrag, je nach Material unterschiedlich schnell vonstatten geht. Der Vortrieb unterscheidet sich somit und lässt keinen Rückschluss auf die vorhandene Schichtdicke zu.

Abbildung 10.3 b zeigt einen Ausschnitt der ToF-SIMS-Profile um die CGLs der Tandem-OLED mit WO_3 sowie von den beiden anderen OLEDs mit MoO_3 und V_2O_5 als Lochinjektionsschicht. Das Tiefenprofil der MoO_3 - bzw. der V_2O_5 -Tandem-OLED deckt sich dabei im Wesentlichen mit dem der OLED mit WO_3 in der CGL.

Abbildung 10.4 zeigt eine 3D-Visualisierung der ToF-SIMS-Profile aus Abbildung 10.3. Auch hier ist eine klare Separation der einzelnen Schichten zu erkennen. Die Separation lässt sich durch die erfolgreiche Umsetzung des Konzeptes der Integration von Metalloxiden und organischen Schichten in die Tandem-OLED, erzielen.

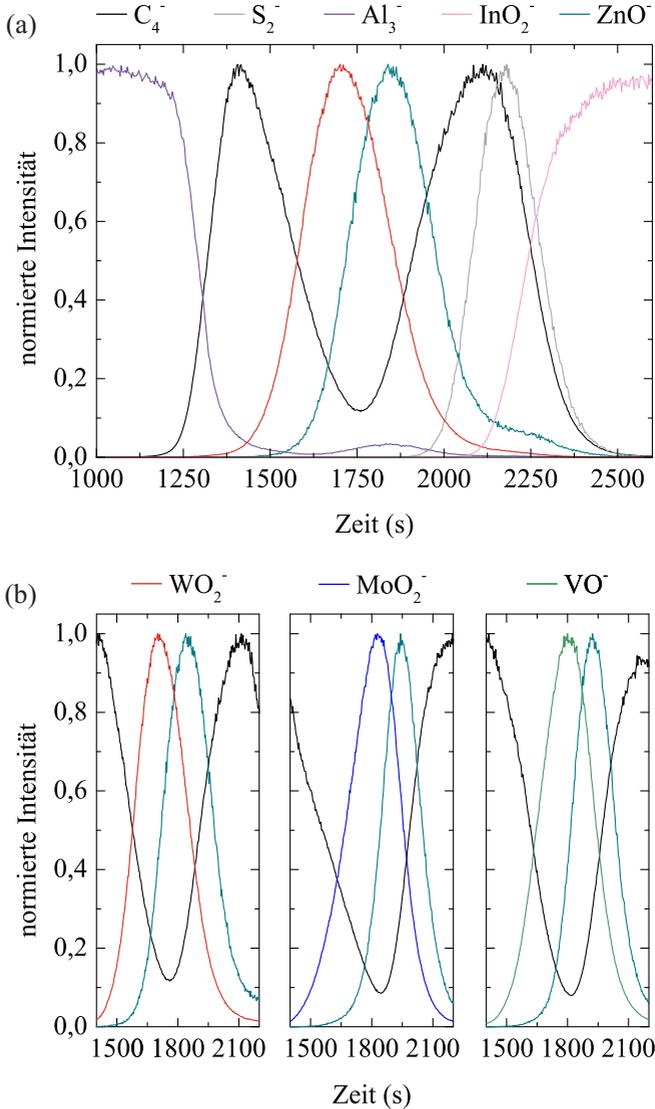


Abbildung 10.3: (a) ToF-SIMS-Profil der regulären Tandem-OLED mit WO_3 als Lochinjektionsschicht. (b) Ausschnitt der drei ToF-SIMS-Profile der Tandem-OLEDs mit ZnO/WO_3 , ZnO/MoO_3 und $\text{ZnO}/\text{V}_2\text{O}_5$ CGLs.

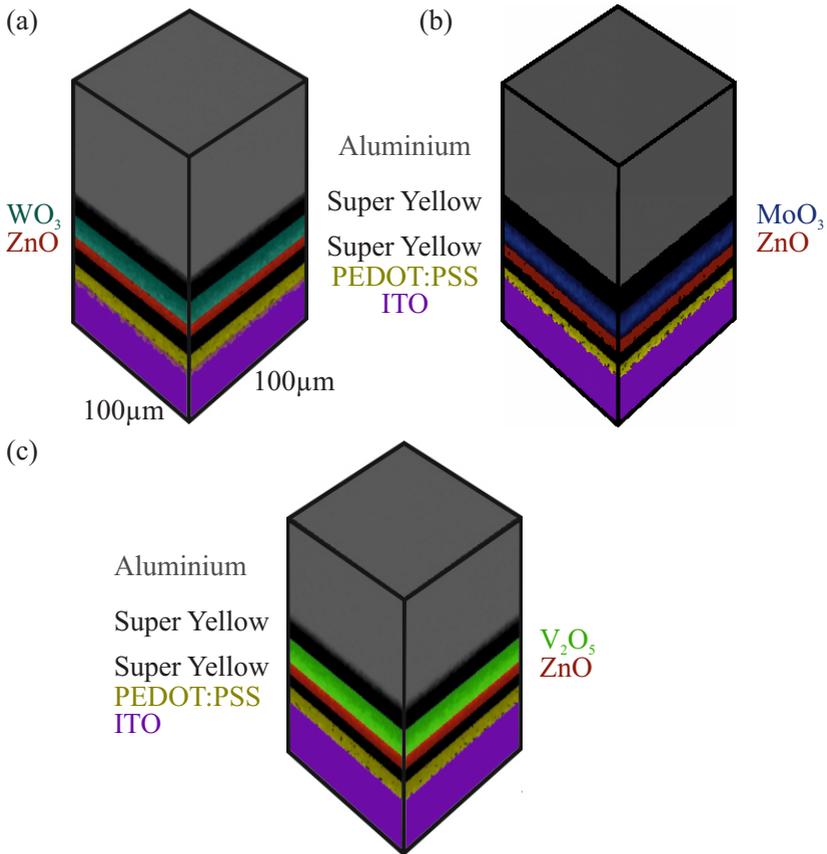


Abbildung 10.4: 3D-Visualisierung der ToF-SIMS-Profile der Tandem-OLEDs mit (a) WO₃, (b) MoO₃, sowie (c) V₂O₅ als Lochinjektionsschicht in der CGL.

Zur Charakterisierung des Schichtstapels auf seine optoelektronischen Eigenschaften, wird nicht nur die Tandem-OLED betrachtet sondern vielmehr auch die einzelnen Referenz-OLEDs. Für die untere OLED wird gemäß Abbildung 10.1 ein ITO Substrat mit allen Schichten bis einschließlich dem ZnO beschichtet.

Als Gegenelektrode kommt Al zum Einsatz. Die obere Referenz-OLED wird ebenfalls ausgehend von der WO_3 -, MoO_3 - bzw. V_2O_5 -Schicht bis einschließlich der Al-Elektrode auf ein ITO-Substrat appliziert. Anhand der Referenzbauteile kann eine Aussage über die Funktionsweise der Tandem-OLED getroffen werden. Abbildung 10.5 zeigt die optoelektronischen Kenndaten der unterschiedlichen Tandem-OLEDs, sowie der dazugehörigen Referenz-OLEDs.

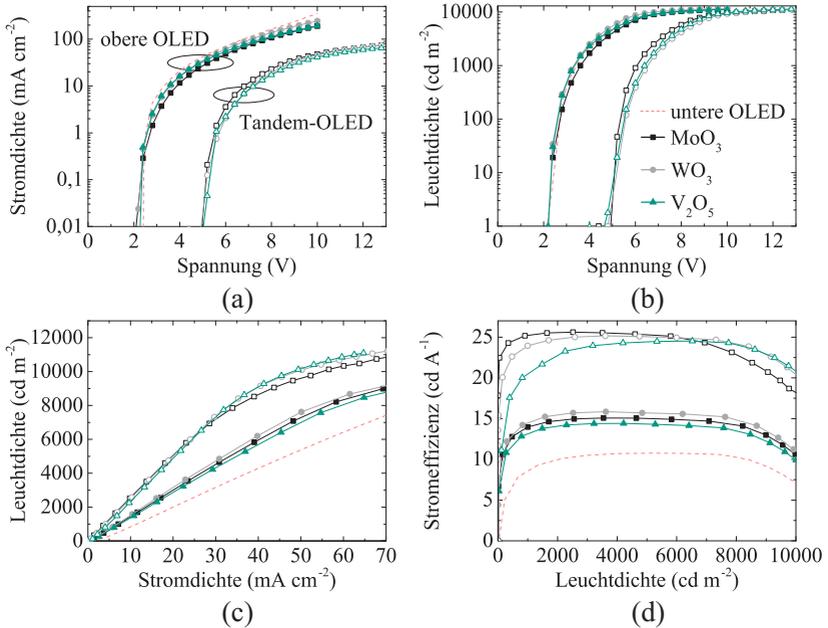


Abbildung 10.5: (a) Stromdichte-Spannung, (b) Einsatzspannung, (c) Leuchtdichte und (d) Stromeffizienz der Tandem-OLEDs (geschlossene Symbole) mit unterschiedlicher CGL, sowie der dazugehörigen Referenzbauteile für die obere (offene Symbole) und die untere (gestrichelte) OLED.

Für eine effiziente Ladungsträgergeneration innerhalb der CGL wird eine Addition der Spannungen bei gegebenem Strom der einzelnen OLEDs sowie der Einsatzspannung erwartet. Abbildung 10.5 a, bestätigt dieses Verhalten für die UJ-Kennlinie. Auch die Einsatzspannungen der Referenz-OLEDs in Abbildung 10.5 b addieren sich zur Einsatzspannung der Tandem-OLED.

Definiert man die Einsatzspannung als die Spannung, die benötigt wird, um eine Leuchtdichte von 1 cd/m^2 zu erzeugen, so erhält man für die untere Referenz-OLED eine Einsatzspannung von $V(1 \text{ cd/m}^2) \approx 2,3 \text{ V}$ und für die obere WO_3 -Referenz eine Einsatzspannung von ebenfalls $V(1 \text{ cd/m}^2) \approx 2,3 \text{ V}$. Die Tandem-OLED weist eine Einsatzspannung von $V(1 \text{ cd/m}^2) \approx 4,8 \text{ V}$ auf, was sich gut mit dem erwarteten Wert von $4,6 \text{ V}$ deckt. Zu beachten ist hierbei, dass die einzelnen Referenz-OLEDs nur einen Hinweis auf die in etwa zu erwartende Einsatzspannung liefern. Die Bauteilarchitektur der Einzel- und der Tandem-OLEDs sind zwar sehr ähnlich, aber nicht vollständig identisch. Das gleiche Verhalten der Einsatzspannungen lässt sich ebenfalls für Tandem-OLEDs mit MoO_3 bzw. V_2O_5 in der CGL beobachten.

Durch die Erzeugung mehrere Photonen pro extern injiziertem Ladungsträgerpaar wird neben der Addition der Einsatzspannungen auch eine Addition des emittierten Lichtes bei gegebenen Strom erwartet. Abbildung 10.5 c zeigt die Leuchtdichte der unterschiedlichen OLEDs über der Stromdichte. Bis zu einem Wert von $J = 30 \text{ mA/cm}^2$ ist eine nahezu perfekte Addition zu beobachten: Die untere OLED weist bei einer Stromdichte von z. B. $J = 20 \text{ mA/cm}^2$ eine Leuchtdichte von $L(20 \text{ mA/cm}^2) \approx 1900 \text{ cd/m}^2$ und z. B. die obere OLED mit WO_3 eine von $L(20 \text{ mA/cm}^2) \approx 3100 \text{ cd/m}^2$ auf. Für die entsprechende Tandem-OLED ergibt sich bei einer identischen Stromdichte eine Leuchtdichte von $L(20 \text{ mA/cm}^2) \approx 4900 \text{ cd/m}^2$. Die Leuchtdichten der Bauteile mit einer MoO_3 - bzw. einer V_2O_5 -Schicht in der CGL verhalten sich entsprechend.

Die unterschiedlichen Leuchtdichten der oberen und unteren Referenz-OLEDs lassen sich im Wesentlichen auf den Vernetzungsprozess der ersten Super Yellow-Schicht zurückführen. Nach der Vernetzung ist die Schicht zwar unlöslich, allerdings sinkt auch die Effizienz des Materials. [169]

Für Stromdichten größer $J = 30 \text{ mA/cm}^2$ sättigt die Leuchtdichte der Tandem-OLED bei $L(> 30 \text{ mA/cm}^2) \approx 11000 \text{ cd/m}^2$, die erwartete und die tatsächliche Leuchtdichte laufen auseinander. Dieses Verhalten lässt sich oft für Tandem-OLEDs beobachten. [257]. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten liefern Qi *et al.*: Die Separation der Ladungsträger wird durch Fallenzustände an der Grenzfläche zwischen Materialien mit hoher und niedriger Austrittsarbeit positiv beeinflusst. Diese Fallenzustände werden hin zu höheren Strömen mehr und mehr aufgefüllt wodurch die Effizienz der Ladungsträgergeneration sinkt. [145, 258]

Ein besonderes Merkmal der Tandem-OLEDs ist die Stromeffizienz. Diese lässt sich mit einer der Hellempfindlichkeit des menschlichen Auges (Kapitel 3.3)

gewichteten Quanteneffizienz vergleichen. Die Stromeffizienz spielt speziell für die Lebensdauer von OLEDs sowie, aufgrund der höheren Homogenität, beim Hochskalieren auf große Flächen eine entscheidende Rolle. Durch den geringeren Strom bei identischer Leuchtdichte werden die ohmschen Verluste sowohl im Bauteil als auch in der Zuführung reduziert und die thermische Belastung für die funktionalen Schichten sinkt. Abbildung 10.5 d zeigt die Stromeffizienz in Abhängigkeit der Leuchtdichte. Die Stromeffizienzen der Einzel-OLEDs addieren sich, genauso wie auch die bereits schon beschriebenen anderen Kenndaten, erwartungsgemäß über einen weiten Bereich der Leuchtdichte auf.

Probenherstellung und Charakterisierung

Zur Herstellung der CGLs in Tandem-OLEDs wurde der zur Injektion von Elektronen in Kapitel 8.3 eingeführte Prozess für die Applikation von ZnO/PEI-Schichten aus der Flüssigphase verwendet. Für eine bessere Adhäsion auf der unpolaren Polymeroberfläche wurde das Lösemittel Methylglycol der PEI-Lösung gegen Isopropanol ausgetauscht. Zur Injektion der Löcher kommen unterschiedliche Metalloxidschichten basierend auf Präkursorprozessen zum Einsatz. Für die MoO₃- und WO₃- Schichten sind die Herstellungsprozesse in Kapitel 8.1 bzw. 8.2 beschrieben. Die V₂O₅-Schichten wurde mittels eines 1:100 in Isopropanol verdünnten Vanadium(V)triiisopropoxid Präkursor realisiert. Der Präkursor wurde hierzu bei 4000 1/min aufgeschleudert und anschließend bei 120 °C für 30 s in V₂O₅ umgewandelt.

Obwohl die Metalloxide nahezu unlöslich sind, stellen sie keine Barriere für darauf applizierte Lösemittel dar. Die Emissionsschicht der unteren OLED muss daher nach der Applikation vernetzt und somit resistent für nachfolgende Lösemittel gemacht werden. Hierzu wurde die Super Yellow-Schicht nach dem Aufschleudern aus Toluol (1000 1/min; 4 mg/ml) bei 205 °C bei gleichzeitiger UV-Bestrahlung für 10 min thermisch nachbehandelt. [169]

Die ToF-SIMS Profile wurden mit einem TOF.SIMS⁵ Spektrometer (ION-TOF GmbH, Münster) durchgeführt. Dieses ist ausgestattet mit einer Bi-Cluster-Flüssigmetallionenquelle für die Primäranregung und einem nicht-linearen Flugzeitanalysator. Die Bi-Anregungsquelle stellt 0,7 ns Bi⁺-Pulse mit einer Energie von 25 keV zur Verfügung. Das Gesichtsfeld ist (100 × 100) μm², die laterale Auflösung beträgt ca. 4 μm. Massenspektren, gemessen in negativer Polarität,

werden über die C^- , C_2^- - und C_3^- -Fragmente kalibriert. Der Materialabtrag bei Sputter-Tiefenprofilen wurde mittels 1 keV Cs^+ -Ionenstrahl über eine gerasterte Fläche von $(400 \times 400) \mu m^2$ erzielt.

Die Präparation der FIB-Lamellen fand in einem Strata 400S der Firma FEI statt. Die anschließende Charakterisierung mittels STEM und EDX wurde an einem FEI Titan 80-300 mit S-UTW EDX Detektor durchgeführt.

11 Tandem-OLEDs mit invertierter Architektur

In diesem Kapitel wird ein Ansatz für eine lösemitteldichte CGL entwickelt und in eine Tandem-OLED integriert. Aufgrund der Lösemittelbarriere ergeben sich zusätzliche Freiheitsgrade wodurch die Emittierpolymere nahezu beliebig gewählt werden können. Neben Monochrom emittierende Tandem-OLEDs konnte, durch Integration einer blau und einer orange emittierenden Polymerschicht, eine weiß emittierende Tandem-OLED mit einem CRI von 75 realisiert werden.

11.1 Monochrom emittierende Tandem-OLEDs mit integrierter Lösemittelbarriere

In diesem Kapitel soll die zuvor entwickelte CGL genutzt werden, um die OLED in eine für die Industrie attraktivere invertierte Architektur zu überführen. Bei der invertierten OLED ist die Kathode direkt auf dem Substrat aufgebracht, was z. B. die direkte Verbindung der Kathode mit der Senke (engl. Drain) einer n-Kanal TFT Pixel-Steuerung ermöglicht.

Für beide Emitterschichten wird zunächst das Polymer Super Yellow verwendet. Während für die reguläre Architektur Super Yellow vernetzt werden musste, konnte in der invertierten Architektur durch eine zusätzliche Schicht aus PEDOT:PSS zwischen ZnO und WO₃, eine Lösemittelbarriere realisiert werden (Abbildung 11.1). Die PEDOT:PSS-Schicht verhindert somit ein An- bzw. Ablösen der darunterliegenden Schichten. Da nun keine unlöslichen Emitterschichten mehr nötig sind, ist die CGL universeller einsetzbar.

In der regulären Architektur ist dieser Ansatz nicht möglich, da hier die Schicht aus ZnO vor der PEDOT:PSS-Schicht appliziert würde.

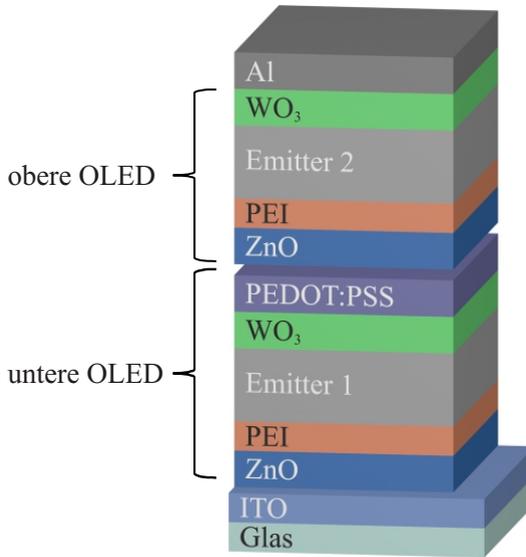


Abbildung 11.1: Architektur der invertierten Tandem-OLED. Da PEDOT:PSS als Lösemittelbarriere fungiert, können die Emitterschichten nahezu beliebig gewählt werden.

Aufgrund der Löslichkeit von ZnO in sauren Medien, würde die ZnO-Schicht durch das saure PEDOT:PSS (pH-Wert ≈ 2) aufgelöst werden. [259]

Die verifizierende Analyse der erfolgreichen Integration der CGL und der Lösemittelbarriere in die invertierte Bauteilarchitektur ist mittels ToF-SIMS durchgeführt worden. Die ToF-SIMS-Signalintensität aller relevanten Elemente ist in Abbildung 11.2 a über der Cäsiumionen-Sputterzeit aufgetragen.

Das Profil wurde von der Al-Anode in Richtung der ITO-Kathode aufgenommen. Dementsprechend folgt dem Aluminium- (Al_3^-) ein Wolframoxid- (WO_2^-) und ein Kohlenstoff-Signal (C_4^-). Der Kohlenstoff lässt sich der Polymerschicht (Super Yellow) zuordnen.

Die CGL wird durch ein Zinkoxid- (ZnO^-), PEDOT:PSS bzw. Schwefel- (S_2^-) und Wolframoxid-Signal (WO_2^-) repräsentiert. Die weiteren Kohlenstoff- und Zinkoxid-Signale komplettieren die untere der beiden in Serie geschalteten OLEDs. Die ITO-Elektrode (InO_2^-) schließt das Bauteil ab.

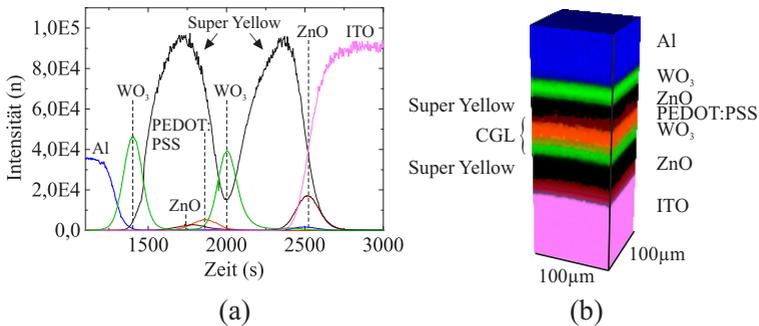


Abbildung 11.2: (a) ToF-SIMS Signalintensität der relevanten Elementfragmente einer Tandem-OLED. C_4^- (Super Yellow), S_2^- (PEDOT:PSS), ZnO^- (ZnO), Al_3^- (Al), InO_2^- (ITO) und WO_2^- (WO_3) in Abhängigkeit der Sputterzeit. Die Schichten sind gut separiert und weisen keine Vermischung auf. Demnach konnten alle funktionalen Schichten erfolgreich in die Tandem-OLED integriert werden. (b) 3D-Rekonstruktion der Architektur aus den ToF-SIMS-Daten einer $100 \times 100 \mu m^2$ großen Fläche.

Aufgrund der unterschiedlichen Sputtereffektivität (unterschiedlicher Vorschub) können keine Aussagen über die Dicke der funktionalen Schichten getroffen werden. Aus den ToF-SIMS-Daten wurde eine 3D-Visualisierung der Bauteilarchitektur rekonstruiert (Abbildung 11.2 b), welche die gut definierte Schichtfolge ohne größere Beschädigungen bzw. Vermischungen der Schichten untereinander veranschaulicht.

Neben der Tandem-OLED wurden als Referenzen ebenfalls die beiden Einzel-OLEDs gemäß Abbildung 11.1 gefertigt. Während die obere OLED ($ZnO/PEI/Super\ Yellow/WO_3$) auf ITO abgeschieden und mit einer Al-Elektrode abgeschlossen wurde, wurde in der unteren OLED zusätzlich die Lösemittelbarriere in Form der PEDOT:PSS-Schicht auf die WO_3 -Schicht abgeschieden, um die Vergleichbarkeit zu wahren.

Die PEDOT:PSS-Schicht erhöht den aus dem linearen Bereich der UJ-Kennlinie (Abbildung 11.3 a) ermittelten Serienwiderstand der OLED von $8,5 \Omega cm^2$ auf $11,4 \Omega cm^2$. Nach heutigem Stand der Literatur kann die reduzierte Leuchtdichte bei konstanter Stromdichte (Abbildung 11.3 b) sowie die daraus resultierende reduzierte Stromeffizienz (Abbildung 11.3 c) einer Interaktion des sauren

PEDOT:PSS mit der Emitterschicht zugeordnet werden. [88, 250, 251] Ein un- ausgeglichenes Ladungsträgerverhältnis in der Emissionsschicht, wie es schon speziell für Einzel-OLEDs beobachtet wurde, kann ebenfalls eine Rolle spielen. [209, 260, 261]

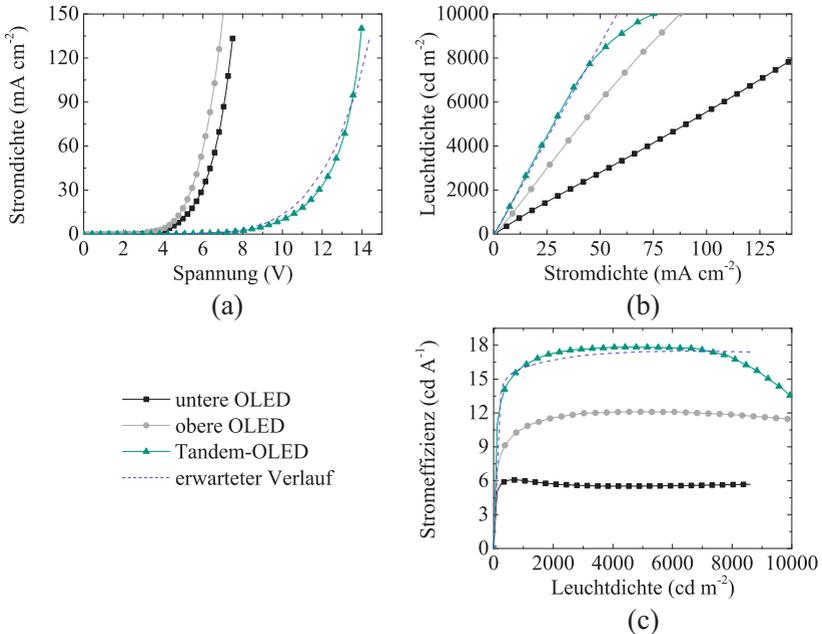


Abbildung 11.3: Optoelektronische Kenndaten einer gelb emittierenden Tandem-OLED im Vergleich zu den als obere und untere OLED bezeichneten Referenzbauteilen: (a) UJ-Kennlinie, (b) Leuchtdichte und (c) Stromeffizienz. Die Kennlinien der Tandem-OLED stimmen gut mit den erwarteten Werten basierend auf den Referenz-OLEDs überein.

Abbildung 11.3 a vergleicht die UJ-Kennlinie der beiden Einzel-OLEDs mit der UJ-Kennlinie der Tandem-OLED. Letztere stimmt für eine gegebene Spannung gut mit der theoretischen Vorhersage der Stromdichte, basierend auf der Addition der oberen und der unteren OLEDs überein. Die Leuchtdichte und die Stromeffizienz der Tandem-OLED sind nahezu deckungsgleich mit den vorausberechneten Kurven, was auf eine verlustfreie Serienschaltung der beiden OLEDs schließen

lässt. Im Einzelnen, wie in Abbildung 11.3 b ersichtlich, lässt sich eine Addition der Leuchtdichte bei einer definierten Stromdichte der beiden Einzel-OLEDs im nahezu gesamten untersuchten Bereich der Stromdichte feststellen. Ferner setzt sich im Leuchtdichtebereich von 1500 cd/m^2 bis 7500 cd/m^2 die Stromeffizienz von 18 cd/A aus der Addition der beiden Referenz-OLEDs (6 cd/A und 12 cd/A) zusammen. Die konstante Stromeffizienz deutet auf ein gutes Ladungsträgergleichgewicht hin.

11.2 Weißlichtemittierende Tandem-OLEDs

Um Weißlicht mittels einer Tandem-OLED zu erzeugen, konnten die beiden Super Yellow-Emissionsschichten aufgrund der zuvor entwickelten Lösemitteldichten CGL (Kapitel 11.1) durch ein blau- („Merck blue“) bzw. durch ein orange-emittierendes Polymer (Super Orange, PDO-134) ersetzt werden.

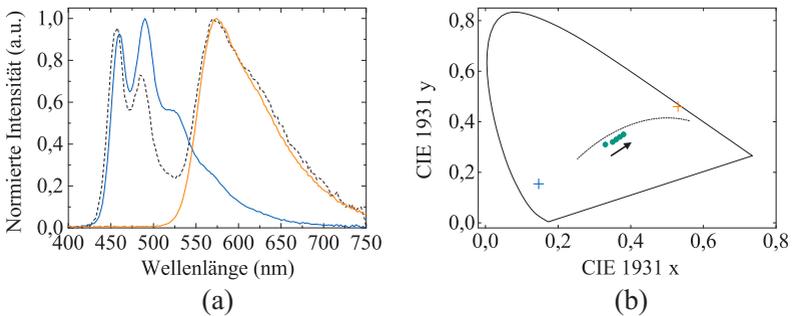


Abbildung 11.4: (a) Elektrolumineszenzspektrum der blauen und orangenen Einzel-OLEDs bei einer Betriebsspannung von 5,1 V. Die gestrichelte Linie repräsentiert das Emissionsspektrum der weißen Tandem-OLED. Die reduzierte spektrale Intensität zwischen 475 und 525 nm ist auf eine interne Absorption des emittierten blauen Lichtes im orangenen emittierenden Polymer zurückzuführen. (b) CIE 1931 Farbkoordinaten der blauen und orangenen Referenz sowie der Tandem-OLED.

Abbildung 11.4 a zeigt das Elektrolumineszenzspektrum der beiden Referenz-OLEDs sowie Abbildung 11.4 b deren Farbkoordinaten im CIE 1931 Farbdia-gramm. Beide Emittier liegen an gegenüberliegenden Seiten des Diagramms entlang des Spektralfarbenzugs (blaue OLED: $(x,y) = (0,15; 0,15)$, orange OLED:

$(x,y) = (0,53; 0,46)$) und sind damit ideal für das Design von weißlichtemittierenden OLEDs geeignet. Um einer Absorption des blauen Lichtes in der orange emittierenden Emissionsschicht zu minimieren, wurde der blau emittierende Emitter gemäß Abbildung 11.1 in die vordere bzw. untere (Emitter 1) und das orange emittierende Polymer in die hintere bzw. obere OLED (Emitter 2) eingebaut. Der Beitrag der beiden Polymere zum Emissionsspektrum der weiß emittierenden Tandem-OLED ist deutlich zu erkennen (Abbildung 11.4 a). Die Farbkoordinaten des gestapelten Bauelements variieren gemäß Abbildung 11.4 b zwischen $(0,33; 0,31)$ und $(0,38; 0,35)$ abhängig von der angelegten Betriebsspannung (7,0 V bis 9,0 V). Die Farbkoordinaten liegen somit sehr nahe am Weißpunkt $(x=0,33; y=0,33)$. Der optimierte Farbwiedergabeindex ist $CRI=75$.

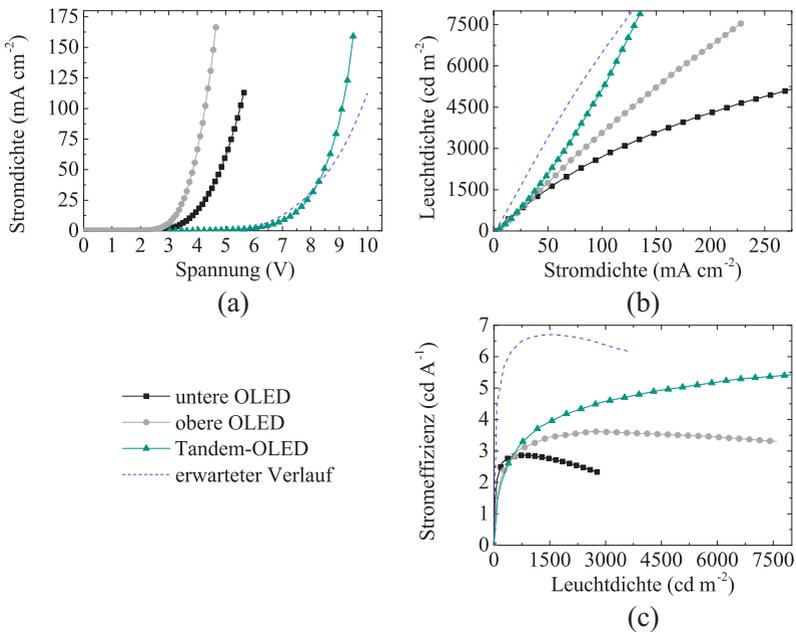


Abbildung 11.5: Optoelektronische Kenndaten einer weiß emittierenden Tandem-OLED im Vergleich zu den orange (oberen) und blau emittierenden (unteren) Referenz-OLEDs: Die Differenz in der Leuchtdichte und Stromeffizienz zwischen den erwarteten Kennlinien und der gemessenen Daten lässt sich durch interne Absorptionsprozesse erklären.

Die optoelektronischen Kenndaten einer weiß emittierenden Tandem-OLED sind im Vergleich zu den orange und blau emittierenden Referenzbauteilen in Abbildung 11.5 gezeigt. Die UJ-Kennlinie stimmt, wie schon für die gelb emittierenden Tandem-OLEDs gezeigt (Kapitel 11.1), sehr gut mit dem erwarteten Wert überein, was für eine effiziente Ladungsträgergeneration und die damit verbundene Injektion in die angrenzenden Emissionsschichten spricht. Jedoch addieren sich die Leuchtdichten sowie die Stromeffizienzen nicht exakt auf.

Um die Verluste näher zu untersuchen, wurde die Tandem-OLED beginnend mit Aluminium auf einem Glassubstrat bis zur WO_3 -Schicht der blau emittierenden OLED abgeschieden und mittels eines UV-Vis NIR Spektrophotometer charakterisiert. Abbildung 11.6 a zeigt, dass ein großer Teil des eingestrahlichten blauen Lichtes in der oberen OLED absorbiert wird. Zur Untersuchung der Absorptionsverluste in der unteren OLED, wurde diese inklusive CGL auf ein weiteres Substrat abgeschieden und anschließend eine Absorptionsmessung durchgeführt. Gemäß Abbildung 11.6 b stellt die vordere OLED dabei aufgrund der hohen Bandlücke des Emitters nahezu kein optisches Hindernis für das orange Licht der oberen OLED dar.

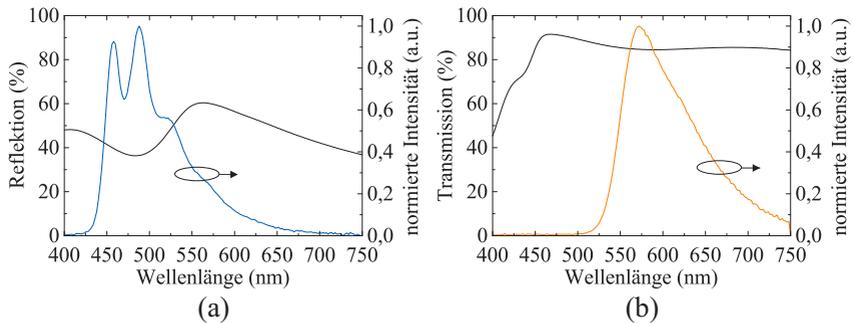


Abbildung 11.6: (a) Während ein Teil des am Aluminium reflektierten blauen Lichts im Bereich von 450 nm bis 525 nm in der orangen OLED absorbiert wird, kann (b) das orange Licht die blau emittierende untere OLED nahezu ungehindert passieren.

Die „Verluste“ in der Leuchtdichte bzw. Stromeffizienz in der Tandem-OLED können daher unter der Annahme, dass ca. die Hälfte des emittierten Lichtes der vorderen blauen OLED in Richtung der Al-Elektrode emittiert und dort reflektiert

wird, auf eine interne Absorption des blauen Lichtes in der hinteren orangen OLED zurückgeführt werden.

Um die Effizienzen weiter zu steigern, müssen zukünftige Untersuchungen auf die Weiterentwicklung der CGL und den Einbau von phosphoreszierenden Emittern zielen. Aufgrund der vollständigen Prozessierbarkeit aus der Flüssigphase, können für die zukünftige Hochskalierung der hier entwickelten Tandem-OLEDs Druck- und Beschichtungsprozesse, wie z. B. Schlitzgießen, eingesetzt werden. Erste erfolgreiche Druckversuche an ähnlichen Materialsystemen wurden bereits für Einzel-OLEDs und organischen Tandem-Solarzellen demonstriert. [262, 263]

Probenherstellung und Charakterisierung

Die Herstellung der invertierten, monochromatisch und weiß emittierenden Tandem OLEDs folgt dem in Kapitel 8.3 vorgestellten Prozess zur Herstellung von invertierten Einzel-OLEDs. $\text{Zn}(\text{acac})_2$, PEI, Super Yellow, werden gemäß den dort vorgestellten Prozessen (20 mg/ml in Ethanol, 0,4 wt.%igen Methylglycol Lösung, 4 mg/ml in Toluol) gelöst und appliziert. Der Prozess für Abscheidung der flüssigprozessierten WO_3 -Schicht orientiert sich an dem in Kapitel 8.2 vorgestellten Prozess.

Nach dem Applizieren der unteren OLED auf das ITO-Substrat bis einschließlich der WO_3 -Schicht folgt eine Schicht aus modifiziertem Clevios™ PH 500, welche als Lösemittelbarriere dient. Hierzu wird das Clevios™ PH 500 im Verhältnis 16:1 mit PSS vermischt. Zusätzlich wird 1 vl.% des Additives Zonyl604 (DuPont de Nemours GmbH) hinzugegeben, was zu einer besseren Benetzung auf der WO_3 -Oberfläche führt. Die modifizierte PEDOT:PSS Lösung wird letztlich bei 4000 1/min aufgeschleudert. Die resultierende Schicht weist eine Dicke von 90 nm auf. Die obere OLED wird analog zur unteren beginnend mit der ZnO Schicht auf die Clevios™ PH 500 -Schicht aufgebracht. Abgeschlossen wird die OLED durch Applizieren einer 200 nm dicken Al-Schicht auf das WO_3 .

Für die weiß emittierenden Tandem-OLEDs wird das Polymer Super Yellow durch das Polymer „Merck blue“ in der unteren und Super Orange in der oberen OLED ersetzt. Zur Herstellung der „Merck blue“ Lösung (8 mg/ml) werden die beiden Lösemittel Anisol und Xylol im Verhältnis 1:1 gemischt. Super Orange

lässt sich vollständig in Toluol bei einer Konzentration von 2 mg/ml lösen. Ein Aufschleudern von „Merck blue“ bei 1000 1/min resultiert in einer Schichtdicke von 70 nm. Das Aufschleudern von Super Orange (4000 1/min) ergibt eine Schichtdicke von 20 nm. Zu beachten ist, dass Super Orange bei einer Schichtdicke von 20 nm keine maximale Effizienz zeigt. Die Schichtdicke ist hier vielmehr für einen maximalen Weißendruck der Tandem-OLED optimiert.

Wie in Kapitel 10 wurden die ToF-SIMS-Profile mit einem TOF.SIMS⁵ Spektrometer (ION-TOF GmbH, Münster) durchgeführt. Die Bi-Anregungsquelle stellt 0,7 ns Bi⁺-Pulse mit einer Energie von 25 keV zur Verfügung. Massenspektren, gemessen in negativer Polarität, werden über die C⁻, C₂⁻ - und C₃⁻-Fragmente kalibriert. Der Materialabtrag bei Sputter-Tiefenprofilen wurde mittels 1 keV Cs⁺-Ionenstrahl über eine gerasterte Fläche von (400 x 400) μm² erzielt.

Die Reflexions- und Transmissionsmessungen wurden mittels eines Agilent Carry 5000 durchgeführt (siehe Kapitel 5.7). Für die Transmissionsmessung wurde das Zweidetektormodul und für die Reflexionsmessung die U-Kugel verwendet.

12 Zusammenfassung und Ausblick

Die heute aus der Flüssigphase abgeschiedenen OLEDs hinken ihren thermisch sublimierten Konkurrenten aufgrund eines Mangels an flüssig applizierbaren Injektionsschichten im Hinblick auf die Effizienzen und die Stabilität hinterher. Die vorliegende Arbeit diskutiert vielfältige Verfahren und Methoden, um die Injektionsverluste flüssigprozessierter OLEDs zu reduzieren. Hierzu wurden verschiedene Materialien und Herstellungsprozesse untersucht, um charakteristische Kenndaten wie Einsatzspannung, Stromeffizienz oder Lichtausbeute zu optimieren. Abschließend konnten die entwickelten Injektionsschichten kombiniert und in komplexe Bauteilarchitekturen, wie invertierte, transparente oder Tandem-OLEDs, integriert werden.

Das Abscheiden von niedermolekularen Verbindungen aus der Flüssigphase ist durch die Anwesenheit von Lösemitteln und die meist planare Struktur der Moleküle oftmals mit einer molekularen Aggregation bzw. Kristallisation verbunden. Um die molekulare Aggregation zu unterdrücken wurde ein universell einsetzbares Verfahren entwickelt. Hierzu wurde ein geringer Anteil des elektrisch isolierenden Polymeres Polystyrol der Emitterlösung beigegeben. Durch den erhöhten Abstand zwischen den Molekülen lassen sich Aggregationen vermeiden, was mittels verschiedener Messverfahren, wie etwa EDX, STEM und AFM, untersucht und belegt werden konnte. Die Effizienzen der Bauteile wurde so mehr als verdoppelt und decken sich mit den Effizienzen der thermisch sublimierten Referenz-OLEDs. Der hier entwickelte Ansatz ist nicht auf das verwendete Matrix-Emitter-System beschränkt und somit potentiell auch auf andere Materialsystem übertragbar.

Die Schichtdicke hat großen Einfluss auf die optoelektronischen Eigenschaften einer OLED. In dieser Arbeit wurde ein Verfahren entwickelt, mit dem innerhalb kürzester Zeit auf einem Substrat 2 x 19 OLEDs mit kontinuierlich ansteigender

Schichtdicke appliziert werden können. Die Applikation der unterschiedlichen OLEDs in nur einem Herstellungsschritt erlaubt eine gute Vergleichbarkeit der OLEDs ohne die üblichen „sample by sample“-Toleranzen. Die schichtdickenabhängige Charakterisierung ermöglichte darüber hinaus nicht nur die Optimierung der Bauteileffizienz, vielmehr lieferte sie auch Rückschlüsse auf die vorliegenden Injektionsmechanismen und die optischen Verluste sowie die Simulation der relativen Position der Emissionszone (Emissionsdipol) innerhalb des Emitters. Das Verfahren erlaubte neben der Herstellung keilförmiger Polymer-OLEDs auch die Herstellung von keilförmigen funktionalen Schichten aus niedermolekularen Systemen und Mischsystemen. Dieser Ansatz ist nicht nur auf Emittmaterialien beschränkt, vielmehr können zukünftig auch weitere funktionale Schichten, wie etwa Block- oder Transportschichten, optimiert und charakterisiert werden.

In einem weiteren Schritt wurden drei Lochinjektionsschichten für Emittmaterialien mit großer Bandlücke (z. B. blau emittierende Materialien) entwickelt. Hierzu konnten die üblicherweise thermisch sublimierten Übergangsmetalloxide Molybdänoxid und Wolframoxid durch geeinigte Präkursoren aus der Flüssigphase abgeschieden werden. Der MoO_3 -Präkursor $\text{Mo}(\text{OEt})_5$ wurde hierzu mit Alkohol verdünnt und bei 150°C umgewandelt. Durch XPS-, UPS-, EDX- und KPFM-Untersuchungen wurde eine hohe Qualität im Hinblick auf die elementare Zusammensetzung und Stöchiometrie der resultierenden MoO_3 -Schicht nachgewiesen. Die Austrittsarbeit der MoO_3 -Schicht ist mit 5,6 eV vergleichbar zur thermisch sublimierten MoO_3 -Schicht (5,9 eV). Somit ermöglicht die Schicht eine verlustfreie Injektion in das für blaue Emitt oft genutzte Matrixmaterial TCTA. Im Vergleich zu typischen Injektionsschichten aus PEDOT:PSS konnten die Einsatzspannung um 0,5 V und die Effizienz um 50% verbessert werden.

In Hinblick auf eine potentielle „Rolle-zu-Rolle“-Fertigung und die damit verbundene Verwendung flexibler Substrate, müssen Materialien mit einer niedrigen Konversionstemperatur gefunden werden. Die beiden WO_3 -Präkursoren $\text{W}(\text{OEt})_5$ und $\text{W}(\text{OEt})_6$ zeichnen sich durch ihre vollständige Umsetzung bei Raumtemperatur aus. Während aufgrund der Wertigkeit von +5, für die vollständige Oxidation des Wolfram-Atoms von $\text{W}(\text{OEt})_5$ zwingend Sauerstoff notwendig ist, ist die Wertigkeit des Wolframs bei $\text{W}(\text{OEt})_6$ bereits +6, was eine Konversion unter Inertgasbedingungen ermöglicht. Speziell in Hinblick auf die meist sauerstoffsensitiven blau emittierenden, phosphoreszenten Emitt ist durch die Konversion unter Stickstoffatmosphäre die Möglichkeit einer vollständig inerten Herstellung und somit die Herstellung potentiell stabilerer Bauelemente gegeben.

Neben der Lochinjektion spielt auch die Elektroneninjektion eine entscheidende Rolle. Aufgrund der niedrigen Ionisierungsenergie und der damit verbundenen hohen Reaktivität, werden typische Materialien für die Elektroneninjektion heute im Allgemeinen thermisch sublimiert. In dieser Arbeit wurde eine präkursorbasierte ZnO-Schicht mittels des Moleküls (PEI) mit starkem Dipolmoment modifiziert, so dass die Austrittsarbeit von ZnO ($\Phi_a = 4,1 \text{ eV}$) auf $\Phi_a = 3,4 \text{ eV}$ reduziert werden konnte. Somit ermöglicht diese flüssigprozessierte Schicht eine effiziente Elektroneninjektion in OLEDs. Die Injektionsschicht ermöglicht des Weiteren den Bau von OLEDs in der bisher nur wenig untersuchten invertierten Bauteilarchitektur mit Effizienzen vergleichbar mit OLEDs in regulärer Architektur. Zudem zeichnet sich die ZnO/PEI-Hybridelektrode durch eine hohe Stabilität an Luft aus. Es wurde gezeigt, dass die unverkapselte, invertierte OLED nach einer Woche an Luft noch nahezu die gleiche Leistung aufweist, während die OLED in regulärer Architektur und LiF/Aluminium-Elektrode nach drei Tagen vollständig ausgefallen war.

Die invertierte Architektur ermöglicht weiterhin den Bau von transparenten OLEDs. Hierzu wurde die aufgedampfte Al-Gegenelektrode durch eine Polymerelektrode aus PEDOT:PSS ersetzt. Um die geringere Leitfähigkeit der PEDOT:PSS-Elektrode zu kompensieren, wurde diese mit Silbernanodrähten kombiniert. Durch einen Ausheizprozess können die Nanodrähte verschmolzen werden, wodurch sich ein Flächenwiderstand von $8,5 \Omega/\square$ bei einer gleichzeitig hohen Transparenz von bis zu 80% einstellt. Die hier entwickelte PEDOT:PSS/Silbernanodrähte-Hybridelektrode stellt somit eine Alternative zu den üblicherweise als transparente Elektrode eingesetzten dünnen Metallfilmen dar. Weiterhin konnte neben der Aluminium-Elektrode auch die ITO-Elektrode durch das hochleitfähige Polymer PEDOT:PSS ersetzt werden. Damit lässt sich die OLED vollständig flüssigprozessieren und ermöglicht so die zukünftige Herstellung der OLEDs durch Druckprozesse.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag, neben der Realisierung von Injektionsschichten, auf der Integration dieser in die Ladungsträgergenerationsschichten (CGLs) von Tandem-OLEDs. Bei Tandem-OLEDs handelt es sich um eine Serienschaltung von Einzel-OLEDs, die durch die CGL miteinander verbunden werden. Die Tandem-OLED ermöglicht bei niedrigerem Strom auf Kosten einer höheren Spannung eine gesteigerte Leuchtdichte. Durch den reduzierten Strom lässt sich die Lebensdauer der OLED deutlich steigern. Aufgrund des Bedarfs diverser funktionaler Schichten, inklusive einer Loch- und Elektroneninjektionsschicht und die mit der Prozessierung aus der Flüssigphase verbundene Limitierung durch

die Lösemittel war eine vollständige Realisierung einer Tandem-OLED aus der Flüssigphase bisher nicht bekannt. In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass es in einer regulären Architektur möglich ist, die CGL mittels ZnO/PEI- in Kombination mit einer MoO₃-, WO₃- oder V₂O₅-Schicht zu realisieren. Weiter konnte eine vollständig druckbare Tandem-OLED mit einer Stromeffizienz 26 cd/A realisiert werden. Durch Integration einer zusätzlichen Lösemittelbarriere war es möglich, die reguläre in die invertierte Architektur zu überführen und so, neben einem gelb emittierenden OLED-Stapel, durch die Verwendung komplementärer Emitter eine weiß emittierenden Tandem-OLED zu bauen. Aufgrund der erhöhten Stromeffizienz eignen sich Tandem-OLEDs auch für die Anwendung in großflächigen OLEDs, da hier die lateralen Verluste aufgrund der begrenzten Leitfähigkeit des ITO weniger ins Gewicht fallen. Zukünftig muss daher versucht werden, die Polymeremitter der invertierten Tandem-Architektur unter Verwendung der hoch-effizienten, phosphoreszierenden, niedermolekularen Verbindungen zu ersetzen und anschließend den Herstellungsprozess auf großflächige Beschichtungsverfahren wie z. B. das Schlitzgießen zu überführen. Weiter muss versucht werden die Elektroden der Tandem-OLED durch die flüssigprozessierte Polymer- und Hybridelektrode zu ersetzen. Zukünftig könnten so die Vorteile der kostengünstigen Herstellungsprozesse mit den hier entwickelten stabilen Bauteilarchitekturen kombiniert und somit großflächige OLEDs hergestellt werden.

Abkürzungen

Ag-ND	Silbernanodrähte
AFM	Atomic Force Microscope
CGL	Ladungsträger-Generationsschicht
CIE	Commission internationale de l'Eclairage
CPD	Differenz des Kontaktpotentials
CRI	Farbwiedergabeindex
EBL	Elektronenblockschicht
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie
EIL	Elektroneninjektionsschicht
EM Strahlung	Elektromagnetische Strahlung
EM	Elektromagnetische
EQE	Externe Quanteneffizienz
FIB	Focused Ion Beam
H-Dipping	Horizontal-Dipping
HBL	Lochblockschicht
HIL	Lochinjektionsschicht
HOMO	H ighest O ccupied M olecular O rbital
IAM	Institut für Angewandte Materialien
INT	Institut für Nanotechnologie
IQE	interne Quanteneffizienz

KIT	Karlsruher Institut für Technologie
KPFM	Kelvin-Sonden Mikroskopie
LED	Light Emitting Diode
LJV-Kennlinie	Leuchtdichte-Stromdichte-Spannungs Kennlinie
LEM	Laboratorium für Elektronenmikroskopie
LTi	Lichttechnisches Institut
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
HAADF STEM	High-Angle Annular Dark Field Raster-Transmissionselektronenmikroskop
OLED	Organic Light Emitting Diode
OPV	Organische Solarzelle
PES	Photoelektronenspektroskopie
PET	Polyethylenterephthalat
PFT	Peak Force Tapping TM
REM	Rasterelektronenmikroskop
SMU	Source Measurement Unit
SPP	Oberflächenplasmonenpolaritonen
STEM	Raster-Transmissionselektronenmikroskop
TMO	Übergangsmetalloxide
ToF-SIMS	Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie
UJ-Kennlinie	Stromdichte-Spannungs-Kennlinie
U-Kugel	Ulbricht-Kugel
UPS	Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Chemische Verbindungen und Elemente

4P-NPD	N,N'-Di-1-naphthalenyl-N,N'-diphenyl-[1,1':4',1'':4'',1'''-quaterphenyl]-4,4'''-diamin
Al	Aluminium
Alq₃	Aluminium-tris(8-hydroxychinolin)
Ar	Argon
Bi	Bismut
BPhen	Bathophenanthrolin
C	Kohlenstoff
Ca	Kalzium
CB	Chlorbenzol
CBP	4,4'-N,N'-dicarbazol-biphenyl
Cs	Cäsium
Cs₂CO₃	Cäsiumcarbonat
Cu	Kupfer
DCM	4-(Dicyanomethylen)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4H-pyran
DMSO	Dimethylsulfoxid
F₄-TCNQ	2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyano-quinodimethan
F8BT	Poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-(benzo[2,1,3]thiadiazol-4,7-diyl)]
Flrpic	Iridium(III)bis[(4,6-fluorophenyl)-pyridinato-N,C20]picolinat
Ga	Gallium
HAT-CN₆	Dipyrazino[2,3-f:2',3'-h]quinoxalin-2,3,6,7,10,11-hexacarbonitril

In	Indium
Ir(MDQ)₂(acac)	Iridium(III)bis(2-methyldibenzo- [f,h]quinoxalin)(acetylacetonat)
Ir(ppy)₃	Tris(2-phenylpyridin)iridium
ITO	Indiumzinnoxid
Li	Lithium
LiF	Lithiumfluorid
MEH-PPV	Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4- phenylenevinyle]
Mo	Molybdän
MoO₃	Molybdänoxid
Mo(OEt)₅	Molybdän(V)ethoxid
O	Sauerstoff
OXD-7	1,3-Bis[(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazolyl]phenylen
PEDOT:PSS	Poly(3,4-ethylenedioxythiophen):Poly(styrenesulfonat)
PEI	Polyethylenimin
PEIE	Polyethylenimin Ethoxylat
PFN	Poly[(9,9-bis(3'-(N,N-dimethylamino)propyl)-2,7-fluoren)- alt-(2,7-(9,9-octylfluoren))]
PH100	CLEVIOS TM PH 1000
PS	Polystyrol
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVK	poly(vinyl carbazol)
S	Schwefel
Sn	Zinn
TCTA	Tris(4-carbazoyl-9-ylphenyl)amin

THF	Tetrahydrofuran
TiO₂	Titandioxid
TPBi	1,3,5-Tris(1-phenyl-1H-benzimidazol-2-yl)benzen
V	Vanadium
V₂O₅	Vanadiumpentoxid
W	Wolfram
WO₃	Wolframoxid
W(OEt)₅	Wolfram(V)ethoxid
W(OEt)₆	Wolfram(VI)ethoxid
Zn(acac)₂	Zinkacetylacetonat Hydrat
Zn	Zink
ZnO	Zinkoxid

Abbildungsverzeichnis

- 1.1 (a) 2004 wurde der PDA Clie PEG-VZ90 von Sony mit einem der ersten kommerziell erhältlichen OLED-Displays mit einer Größe von 3,8“ auf den Markt gebracht. (b) 2007 folgte -ebenfalls von Sony- der erste OLED-Fernseher XEL-1 mit einer Displaygröße von 11“. 1
- 1.2 (a) In den kommenden Jahren lässt sich ein enormer Rückgang in den Materialkosten sowie (b) ein stark ansteigender Bedarf im Bereich der Fernseher und Tablet-Displays für OLEDs prognostizieren. 2
- 1.3 (a) Während eine transparente OLED im ausgeschalteten Zustand nahezu vollständig durchsichtig sein kann, zeigt sie im eingeschalteten Zustand eine homogen leuchtende Fläche, die je nach Helligkeit noch mehr oder weniger transparent ist. (b) Aufgrund der mechanischen Flexibilität der funktionalen Schichten, können OLEDs auf Kunststoff-Folien appliziert werden. [5, 6] 4
- 2.1 (a) Räumliche Anordnung der π - und σ -Bindungen sowie der sp^2 -Hybridorbitale und der p_z -Orbitale am Beispiel des Ethen-Moleküls. Das π -System erstreckt sich über beide Atome. (b) Veranschaulichung eines π -Elektronensystems anhand des Benzolrings. Die senkrecht stehenden π -Orbitale überlappen und bilden ein sich über das gesamte Molekül erstreckendes π -System, innerhalb dessen die Ladungsträger delokalisiert sind. [29] 10

2.2	(a) Optische Übergänge aus dem Grundzustand (S_0) in einen höheren angeregten Zustand: Nach der Absorption relaxieren die Ladungsträger nichtstrahlend zurück in das tiefste Niveau des ersten angeregten Zustandes (S_1), aus welchem sie durch Emission eines Photons zurück in den Grundzustand übergehen können. (b) Aufgrund der Relaxation der Ladungsträger kommt es in organischen Halbleitern zu einer Verschiebung von Emissions- und Absorptionsspektrum, der sogenannten Stokes-Verschiebung.	11
2.3	Vektorielle Darstellung der unterschiedlichen Spinkombinationen: Ist der Gesamtspin $S = 0$ spricht man von einem Singulett, die Multiplizität $M_S = 2S + 1$ ist dabei 1. Im Fall von $S = 1$ besitzt die Multiplizität den Wert 3 und ist damit ein Triplettzustand. Der Triplett- ist dem Singulettzustand gegenüber dreifach entartet und hat daher eine dreimal so große Bildungswahrscheinlichkeit.	13
2.4	Das Jablonski-Diagramm beschreibt die photophysikalischen Prozesse in organischen Halbleitern: Neben der Fluoreszenz aus dem ersten angeregten Zustand (S_1) in den Grundzustand (S_0) wird hier zusätzlich die Interkombination und die damit verbundenen Phosphoreszenz aus dem Triplettzustand (T_1) in den Grundzustand berücksichtigt. [40]	14
2.5	HOMO und LUMO lassen sich durch eine Vielzahl gaußverteilter Zustände beschreiben. Um einen Ladungstransport zu gewährleisten, müssen die Elektronen und Löcher die Barrieren zwischen den Zuständen durch thermisch aktivierte Sprünge überwinden.	15
2.6	Energieniveaus eines organischen Halbleiters zwischen zwei Metallelektroden mit unterschiedlicher Austrittsarbeit: (a) vor dem Kontakt, (b) $U=0$, (c) $U=U_{bi}$, (d) $U>U_{bi}$. [52]	17
2.7	Ladungsträger können entweder durch thermionische Emission (1) oder durch Feldemission (2) in einen Halbleiter injiziert werden. Werden Ladungsträger oberhalb des Fermi-niveaus aber unterhalb der Injektionsbarriere injiziert, spricht man von thermionischer Feldemission (3). [31]	19
2.8	Ein effizienter Förster-Energietransfer ist dann gewährleistet, wenn sich die Absorbanz des Emitters (Alq_3) und die Emission des Matrixmaterials (DCM) deutlich überlappen. [63]	20

2.9	Graphische Darstellung der Energie-Übertragungsfunktionen zwischen zwei Molekülen. A und D sind Akzeptor bzw. Donator. A^* , D^* stellen die angeregten Zustände der beteiligten Moleküle dar.	22
2.10	Typische Vertreter aus der Klasse der Polymere: Bei MEH-PPV handelt sich um ein konjugiertes Polymer, während F8BT der Klasse der alternierenden Copolymere zugeordnet ist.	24
2.11	Die beiden Materialien CBP und Ir(ppy)_3 sind niedermolekulare Verbindungen. CBP wird in OLEDs oftmals als Matrixmaterial für den Emitter Ir(ppy)_3 eingesetzt.	26
3.1	Aufbau einer Multischicht-OLED: Die Injektionsschichten, Transportschichten und die Emissionsschicht sind von einer reflektierenden Metall- und einer transparenten ITO-Elektrode umschlossen. Durch Anlegen einer externen Spannung werden Ladungsträger in die OLED injiziert und durch Hoppingprozesse in den Emitter transportiert, wo sie im Idealfall unter Emission eines Photons rekombinieren.	28
3.2	Durch die Wahl geeigneter Materialien kann die Transportschicht mit der Blockschicht kombiniert werden: Kathodenseitig muss das Material neben einer hohen Elektronenbeweglichkeit ein niedrigeres HOMO, anodenseitig eine hohe Lochbeweglichkeit und ein höheres LUMO als das entsprechende Energieniveau des Emitters aufweisen. Wird ein phosphoreszierender Emitter eingesetzt, muss zum Blocken der Triplett-Exzitonen die Triplettenergie der Blockschichten höher als die des Emitters sein.	30
3.3	Funktionsprinzip einer OLED: Nach der Injektion der Ladungsträger (1) bewegen diese sich mittels Hoppingprozessen über die Transportschichten bzw. Blockschichten in Richtung Emitter (2). Im Emitter kommt es beim Zusammentreffen eines Elektron mit einem Loch zur Bildung eines Exzitons (3), welches schließlich unter Emission eines Photons strahlend zerfällt (4).	31
3.4	Triplett-Triplett-Annihilation: Durch die Interaktion mehrerer Exzitonen untereinander kann es zur Anhebung eines Exzitons auf ein höheres Energieniveau kommen, während das andere beteiligte Exziton in den Grundzustand relaxiert.	34

3.5 80% des innerhalb einer OLED erzeugten Lichtes wird in optischen Verlustkanälen gefangen: 50% gehen aufgrund der hochbrechenden organischen Schichten und der transparenten Elektrode in Wellenleitermoden und Oberflächenplasmonpolaritonen verloren. In den im Vergleich zu den organischen Schichten sehr dicken Substraten werden typischerweise 30% erzeugten Photonen in Form von Substratmoden gefangen. [40] 36

3.6 Substratmoden tragen mit 30% essentiell zu den optischen Verlusten einer OLED bei: Trifft ein Lichtstrahl unter einen Winkel $\theta > \theta_{\text{total}}$ auf die Grenzfläche zwischen Substrat und Luft, wird dieser total reflektiert und durch die reflektierende Rückelektrode in eine Substratmode eingekoppelt. Ausschließlich Licht das unter einem Winkel $\theta < \theta_{\text{total}}$ auf die Grenzfläche auftritt, kann ausgekoppelt werden. . 37

3.7 Hellempfindlichkeit des menschlichen Auges: Die $V(\lambda)$ bzw. $V'(\lambda)$ -Kurve repräsentiert die wellenlängenabhängige Sensitivität des Auges bei Tag (photopisch) und bei Nacht (skotopisch). 40

3.8 Normfarbtafel nach CIE 1931. 44

3.9 Standardisierte Normspektralwertfunktionen. Die Normspektralwertfunktion $\bar{y}(\lambda)$ entspricht der $v(\lambda)$ -Funktion für photopisches Sehen. 45

3.10 (a) Schematischer Aufbau einer Tandem-OLED: Zwei OLEDs werden mittels einer CGL seriell miteinander verbunden. Die CGL stellt sicher, dass bei angelegter Spannung ausreichend Ladungsträger in die obere und untere OLED injiziert werden. (b) Ersatzschaltbild eine Tandem-OLED. Die Teil-OLEDs werden durch eine Diode und die CGL durch eine Tunnel diode repräsentiert. [52] 48

3.11 Schematische Darstellung der Bandstruktur einer CGL auf Basis eines pn-Übergangs: Durch die Bandverbiegung an der Grenzfläche zwischen p- und n-dotiertem Bereich, können die Ladungsträger die Verarmungszone durchtunneln. Oftmals wird der Tunnelmechanismus durch energetisch günstig liegende Fallenzustände begünstigt. . 49

3.12	Bandstruktur einer vakuum prozessierten CGL aus BPhen:Cs ₂ C O ₃ /WO ₃ : Elektronen können vom HOMO des TCTA auf das Leitungsband des WO ₃ übergehen. Die Schicht aus BPhen:Cs ₂ CO ₃ vereinfacht die Injektion der Elektronen in das LUMO der angrenzenden Schicht. [127, 149]	51
3.13	Funktionsprinzip einer Tandem-OLED. Durch den großen Unterschied der Fermienergie der Loch- und Elektroneninjectionsschicht, können die Ladungsträger effizient aus der CGL in die angrenzenden Schichten tunneln. Fallenzustände an der Grenzfläche zwischen Loch- und Elektroneninjectionsschicht können sich positiv auf den Tunnelprozess auswirken.	52
4.1	Beim H-Dipping wird ein Beschichtungsstab mit einer definierten Beschleunigung und Geschwindigkeit (hier von links nach rechts) in einer zuvor festgelegten Höhe über das Substrat bewegt. Unter dem Stab bildet sich ein Meniskus aus, welcher für die Ausbildung eines homogenen Flüssigkeitsfilms auf dem Substrat sorgt.	57
4.2	(a) ITO-Struktur, auf der (b) die unterschiedlichen funktionalen Schichten appliziert wurden. (c) Für eine Kontaktierung der OLEDs müssen die ITO-Kontakte mechanisch freigelegt werden. Anschließend wird die Gegenelektrode (d) mittels thermischer Sublimation abgeschieden.	59
4.3	Für die Herstellung von OLEDs mit keilförmigen funk. Schichten wurde die in (a) gezeigte ITO-Struktur verwendet. Auf diese Struktur werden nun (b) die unterschiedlichen funktionalen Schichten appliziert. (c) Zur späteren Kontaktierung der OLED müssen die ITO-Kontakte mechanisch freigelegt werden. Anschließend wird die Gegenelektrode (d) mittels thermischer Sublimation abgeschieden. .	60

4.4	Für die Herstellung vollständig flüssigprozessierter OLEDs muss zunächst (a) die auf dem Glas abgeschiedenen hochleitfähige Schicht gemäß (b) mit einem Adhäsionsklebeband abgeklebt und gemäß (c) strukturiert werden. (d) Auf das strukturierte Substrat werden nun die unterschiedlichen funktionalen Schichten abgeschieden. (e) Durch Aufbringen eines weiteren Strukturierungsaufklebers kann (f) die Polymerelektrode durch ein Lösemittel freigelegt und (g) die Gegenelektrode aufgebracht werden. Um ein Ablösen der funktionalen Schichten beim Abziehen zu verhindern und eine exakte Leuchtfläche zu definieren, verbleibt der Aufkleber auf dem Substrat. (h) Für eine bessere Kontaktierung wird an den eigentlichen Kontaktpunkten eine metallische Schicht aufgedampft. Diese hat keinen Einfluss auf die optoelektronischen Eigenschaften der OLED.	61
5.1	Schematische Darstellung der Anregung mit einem Primärelektronenstrahl bei der EDX: Ein Primärelektron löst ein Elektron aus einer atomkernnahen Schale heraus. Die Lücke wird anschließend von einem vom Kern weiter entfernten Elektron besetzt. Die dabei frei werdende Energie wird als Röntgenquant abgegeben.	65
5.2	Die Laserdiode ist auf den Cantilever gerichtet. Aus dem Reflektionssignal am Photodetektor kann auf die Auslenkung des Cantilevers geschlossen werden. [153]	67
5.3	Messaufbau zur OLED-Charakterisierung. Die OLED ist auf einem zweidimensionalen Mikrostelltisch befestigt, welcher auf einen Rotationstisch montiert ist. Die Emissionsspektren werden über ein kalibriertes Spektrometer aufgezeichnet.	73
5.4	Verwendeter Messaufbau zur Bestimmung der optoelek. Kenngrößen einer OLED. Die U-Kugel sammelt das in den Halbraum emittierte Licht des Messobjektes und reflektiert dieses diffus an der Kugeloberfläche. Das diffus gestreute Licht wird über ein Spektrometer detektiert, wodurch sich der Lichtstrom berechnen lässt.	75

-
- 6.1 (a) Lichtmikroskop-Aufnahme und (b) Topographie einer mittels AFM aufgezeichneten Schicht aus purem CBP. Beide Aufnahmen zeigen diverse agglomerierte und kristallisierte Bereiche. 78
- 6.2 Vergleich der Topographie der CBP:Ir(ppy)₃-Emissionsschicht ohne und mit PS. (a) Die AFM-Aufnahme zeigt diverse kristalline, nadel-förmige Strukturen. Die Oberflächenrauigkeit beträgt $R_{\text{rms}} \approx 5$ nm. (b) Das Beimischen von PS reduziert die Oberflächenrauigkeit der Emissionsschicht um eine Größenordnung ($R_{\text{rms}} \approx 0,48$ nm). Zu-dem sind keine kristallinen Strukturen mehr zu erkennen. 79
- 6.3 (a) Die HAADF STEM-Aufnahme einer CBP:Ir(ppy)₃-Schicht zeigt eine Agglomeration der Ir(ppy)₃-Moleküle innerhalb des Mischsys-tems, welche (b) nach Beimischen von PS vollständig unterdrückt wird. (c) EDX-Spektren zeigen einen erhöhten Iridium-Anteil in-nerhalb der agglomerierten und der kristallisierten nadelförmigen Strukturen im Vergleich zu den Zwischenbereichen. 80
- 6.4 Bauteilarchitektur der flüssigprozessierten OLEDs:
Die thermisch sublimierten Referenzbauteile werden mit identischer Architektur gefertigt, wobei das dem Emitter beigemischte Additiv PS fehlt 81
- 6.5 Optoelektronische Kenndaten flüssigprozessierter OLEDs mit 0, 10, 20 und 30 wt.% PS-Anteil im Vergleich zu thermisch sublimier-ten Referenz-Bauteilen: (a) Das elektrisch isolierende Additiv PS verschiebt die Kennlinien hin zu niedrigeren Stromdichten, wäh-rend gleichzeitig (b) die Stromeffizienz steigt. Unter Zugabe von 10 wt.% PS ist die Stromeffizienz vergleichbar mit den aufgedampft-ten Referenz-OLEDs. 82
- 7.1 Bauteilarchitektur der OLED-Arrays mit keilförmiger Emissionsschicht. Um den Spannungsabfall über der ITO-Elektrode zu mini-mieren wird mittig ein Aluminiumstreifen aufgedampft. Für eine er-höhte Statistik existieren für jede Schichtdicke zwei OLEDs. Für die phosphoreszierenden Emitterschichten auf Basis von CBP:Ir(ppy)₃ sowie PVK:OXD-7:FIrpic, wird eine zusätzliche Blockschicht aus TPBi aufgebracht. Für die fluoreszierenden OLEDs mit dem Emitter Super Yellow kann auf die TPBi-Schicht verzichtet werden. 87

7.2	a) Schichtdicke der unterschiedlichen Emissionsschichten in Abhängigkeit der Position auf dem Substrat. b) Spannung, c) elektrisches Feld und d) Leuchtdichte in Abhängigkeit von der Schichtdicke.	88
7.3	Normierte Lichtausbeute als Funktion der Schichtdicke für keilförmige (geschlossene Symbole) sowie Referenzbauteile (offene Symbole). Letztere wurden mittels probenweiser Prozessierung hergestellt. Die Emissionsschicht basiert dabei auf a) CBP:Ir(ppy) ₃ , b) PVK:OXD-7:FIrpic und c) Super Yellow. Die Lichtausbeute wurde bei einer Leuchtdichte von a) 2000 cd/m ² , b) 1500 cd/m ² und c) 2000 cd/m ² bestimmt.	90
7.4	(a) Simulierte und gemessene Stromeffizienz einer OLED mit einer Super Yellow-Emissionsschicht über der Schichtdicke. Für die Simulation wurde für jede Kennlinie eine feste Dipolposition (Emissionszentrums) innerhalb der Super Yellow Schicht angenommen. (b) Simulation der optischen Verlustkanäle in Abhängigkeit der Schichtdicke des Emitters. Die relative Dipolposition wurde bei 0,2 fixiert.	91
7.5	Vergleich des gemessenen Elektrolumineszenzspektrums mit dem simulierten Spektrum einer Super Yellow OLED mit zwei unterschiedlich dicken Emissionsschichten. Die relative Dipolposition wurde bei 0,2 fixiert.	92
8.1	(a) Strukturformel des MoO ₃ -Präkursors. (b) Bauteilarchitektur des zur Charakterisierung der MoO ₃ -Schicht eingesetzten OLED	96
8.2	EDX-Spektren des MoO ₃ -Präkursors auf einem ITO-Substrat vor und nach der Umsetzung, sowie das Spektrum einer thermisch sublimierten Referenzschicht. Die Signale des EDX-Spektrums können den folgenden Linien zugeordnet werden: O-K α -Linie (0,52 keV), C-K α -Linie (0,28 keV), Mo-M α -Linie (0,19 keV), Mo-L α -Linie (2,29 keV), Mo-L β ₁ -Linie (2,40 keV), In-M α -Linie (0,37 keV), sowie der In-L α -Linie bei 3,29 keV. Nach der thermischen Konversion des Mo(OEt) ₅ -Präkursors ist das Kohlenstoffsignal verschwunden und das Spektrum spiegelt das der aufgedampften Referenz nahezu perfekt wieder.	97

- 8.3 (a) Mo 3d und (b) O 1s XPS-Spektren der mittels Mo(OEt)₅ hergestellten MoO₃-Schicht und der thermisch sublimierten Referenzschicht. (c) UPS-Spektren und Austrittsarbeiten der Schichten. 99
- 8.4 Örtlich aufgelöste Austrittsarbeit von flüssigprozessiertem und aufgedampftem MoO₃. (a) Die MoO₃ „Inseln“ wurden hierzu auf die aus der Flüssigphase abgeschiedene Schicht aufgedampft. (b) CPD entlang der weißen Linie aus a. Die KPFM-Analyse zeigt eine sehr gute Homogenität der Austrittsarbeit über die untersuchte Fläche. . . 100
- 8.5 Banddiagramm der blau emittierenden OLED mit einer PEDOT:PSS-Schicht oder einer flüssigprozessierten MoO₃-Schicht zur Verbesserung der Lochinjektion. 101
- 8.6 (a) LJV-Kennlinie der OLEDs mit unterschiedlichen Loch-Injektionsschichten. OLEDs mit MoO₃-Injektionsschicht weisen eine deutlich reduzierte Einsatzspannung (geschlossene Symbole) und eine erhöhte Leuchtdichte (offene Symbole) im Vergleich zu Bauteilen mit PEDOT:PSS-Schicht auf. (b) Gleichzeitig ist die Lichtausbeute (geschlossene Symbole) und die Stromeffizienz (offene Symbole) der MoO₃-Bauteile deutlich höher als die der Referenzbauteile mit PEDOT:PSS-Injektionsschicht. 102
- 8.7 Die Präkursor (a) W(OEt)₅ und (b) W(OEt)₆ lassen sich bei Raumtemperatur umsetzen. W(OEt)₆ bietet zudem die Möglichkeit der Umsetzung unter Schutzgasatmosphäre. 104
- 8.8 Die XPS-Spektren der Oberfläche der sublimierten WO₃-Referenz als auch der beiden WO₃-Präkursoren zeigen das für WO₃ charakteristische (a) W4f_{5/2}- sowie W4f_{7/2}- und (b) O1s-Signal. 105
- 8.9 Das XPS-Tiefenprofil zeigt ausschließlich eine Kohlenstoffkontamination an der Probenoberfläche. Das Fehlen von organischen Rückständen innerhalb der WO₃-Schicht lässt auf eine vollständige Konversion des Präkursors schließen. 106
- 8.10 Banddiagramm der blau emittierenden OLED mit einer PEDOT:PSS-Schicht oder einer flüssigprozessierten WO₃-Schicht zur Verbesserung der Lochinjektion. 108

- 8.11 (a) Bei gegebener Leuchtdichte zeigt die LJV-Kennlinie eine deutliche Reduktion der Stromdichte und der Spannung. (b) Zudem lässt sich eine deutliche Steigerung der Stromeffizienz und Lichtausbeute der OLED beim Ersetzen der PEDOT:PSS- durch die WO₃-Schicht feststellen. 109
- 8.12 (a) Strukturformel des als Oberflächen-Modifikator eingesetzten Moleküls PEI. (b) Bauteilarchitektur mit einer ZnO/PEI Elektroneninjektionsschicht. 113
- 8.13 Austrittsarbeit der ITO, ITO/ZnO, ITO/PEI und ITO/ZnO/PEI Elektroden. Die Austrittsarbeit ist mittels XPS aus der Differenz der Photonenenergie ($AlK\alpha = 1486,6 \text{ eV}$) und der Sekundär-Elektronenkante bestimmt. 114
- 8.14 Banddiagramm der hier erforschten invertierten OLED. Die hohe Austrittsarbeit von ITO resultiert in einer extremen Barriere für Elektronen. Diese Barriere kann durch Integration einer Injektionsschicht reduziert werden. 115
- 8.15 (a) LJV-Kennlinie der flüssigprozessierten invertierten OLED mit ITO/ZnO- oder ITO/ZnO/PEI-Kathode im Vergleich zu einer OLED im Standard-Aufbau. Die ZnO/PEI-Elektroneninjektionsschicht ermöglicht einen verbesserten Stromfluss durch das Bauteil und damit eine höhere Leuchtdichte. (b) OLEDs mit ITO/ZnO/PEI-Kathode zeigen eine deutlich erhöhte Stromeffizienz in Abhängigkeit von der Leuchtdichte im Vergleich zu OLEDs mit ITO/ZnO. Gleichzeitig lassen sich mit der invertierten vergleichbare Ergebnisse wie in der regulären OLED-Architektur erzielen. 116
- 8.16 Spannung und Leuchtdichte einer an Luft gelagerten invertierten OLED mit ITO/ZnO/PEI-Kathode. Die OLED wurde bei einer konstanten Stromdichte von $J = 40 \text{ mA/cm}^{-2}$ betrieben. Während die Spannung für eine Woche nahezu konstant ist, fällt die Leuchtdichte geringfügig ab. Die reguläre Architektur zeigt hingegen bereits nach einem Tag diverse Defekte (Inset). 118

9.1	Architektur der transparenten OLED: a) Verwendung einer ITO-Kathode. b) Vollständig flüssigprozessierter Aufbau. Silbernanodrähte auf der PEDOT:PSS Gegenelektrode sorgen für eine erhöhte Leitfähigkeit.	122
9.2	REM-Aufnahme der PEDOT:PSS/Silbernanodrähte Hybridelektrode: (a) Draufsicht (b) Seitenansicht.	123
9.3	Transmissions-Spektrum der transparenten Hybridelektrode im Vergleich zur Transmission der reinen PEDOT:PSS-Schicht und einer Schicht aus Silbernanodrähten.	124
9.4	(a) LJV-Kennlinie der transparenten OLED mit einer Elektrode aus PEDOT:PSS und Silbernanodrähten. Die geringe Steigung der Kennlinie hin zu hohen Spannungen deutet auf einen dominanten Serienwiderstand hin. (b) Stromeffizienz der transparenten OLED über der Leuchtdichte.	125
9.5	(a) LJV-Kennlinie der transparenten OLED: Das emittierte Licht wurde zum einen durch die PEDOT:PSS-Kathode und zum andern durch die PEDOT:PSS/Silbernanodrähte-Anode vermessen. Aufgrund der nahezu identischen UJ-Kennlinie beider Messungen kann in grober Näherung die Summe des in beide Richtungen emittierten Lichts berechnet werden. (b) Gemessene Stromeffizienz der OLED über der Leuchtdichte in beide Emissionsrichtungen sowie die berechnete Gesamteffizienz.	126
9.6	Transmission der OLED, sowie der beiden Elektroden inklusive Anpassungsschichten und der Super Yellow-Emissionsschicht. Die Transmission der OLED wird im wesentlichen von der Emissionsschicht beeinflusst.	127
10.1	Architektur der Tandem-OLED. Die Lochinjektion in die obere OLED wird durch eines der aus der Flüssigphase abscheidbaren Übergangsmetalloxide MoO_3 , WO_3 bzw. V_2O_5 gewährleistet. . . .	131

10.2 (a) HAADF-STEM-Querschnitts-Aufnahme der Tandem-OLED mit einer WO_3 Injektionsschicht in der CGL (b) Multivariate EDX Analyse der elementaren Verteilung innerhalb der OLED. (c) Das EDX-Signal gibt eine Übersicht über alle in der Probe vorhandenen Elemente. 133

10.3 (a) ToF-SIMS-Profil der regulären Tandem-OLED mit WO_3 als Lochinjektionsschicht. (b) Ausschnitt der drei ToF-SIMS-Profile der Tandem-OLEDs mit ZnO/WO_3 , ZnO/MoO_3 und $\text{ZnO}/\text{V}_2\text{O}_5$ CGLs. . 135

10.4 3D-Visualisierung der ToF-SIMS-Profile der Tandem-OLEDs mit (a) WO_3 , (b) MoO_3 , sowie (c) V_2O_5 als Lochinjektionsschicht in der CGL. 136

10.5 (a) Stromdichte-Spannung, (b) Einsatzspannung, (c) Leuchtdichte und (d) Stromeffizienz der Tandem-OLEDs (geschlossene Symbole) mit unterschiedlicher CGL, sowie der dazugehörigen Referenzbauteile für die obere (offene Symbole) und die untere (gestrichelte) OLED. 137

11.1 Architektur der invertierten Tandem-OLED. Da PEDOT:PSS als Lösemittelbarriere fungiert, können die Emitterschichten nahezu beliebig gewählt werden. 142

11.2 (a) ToF-SIMS Signalintensität der relevanten Elementfragmente einer Tandem-OLED. C_4^- (Super Yellow), S_2^- (PEDOT:PSS), ZnO^- (ZnO), Al_3^- (Al), InO_2^- (ITO) und WO_2^- (WO_3) in Abhängigkeit der Sputterzeit. Die Schichten sind gut separiert und weisen keine Vermischung auf. Demnach konnten alle funktionalen Schichten erfolgreich in die Tandem-OLED integriert werden. (b) 3D-Rekonstruktion der Architektur aus den ToF-SIMS-Daten einer $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ großen Fläche. 143

11.3 Optoelek. Kenndaten einer gelb emittierenden Tandem-OLED im Vergleich zu den als obere und untere OLED bezeichneten Referenzbauteilen: (a) UJ-Kennlinie, (b) Leuchtdichte und (c) Stromeffizienz. Die Kennlinien der Tandem-OLED stimmen gut mit den erwarteten Werten basierend auf den Referenz-OLEDs überein. 144

-
- 11.4 (a) Elektrolumineszenzspektrum der blauen und orangenen Einzel-OLEDs bei einer Betriebsspannung von 5,1 V. Die gestrichelte Linie repräsentiert das Emissionsspektrum der weißen Tandem-OLED. Die reduzierte spektrale Intensität zwischen 475 und 525 nm ist auf eine interne Absorption des emittierten blauen Lichtes im orangen emittierenden Polymer zurückzuführen. (b) CIE 1931 Farbkoordinaten der blauen und orangen Referenz sowie der Tandem-OLED. 145
- 11.5 Optoelektronische Kenndaten einer weiß emittierenden Tandem-OLED im Vergleich zu den orange (oberen) und blau emittierenden (unteren) Referenz-OLEDs: Die Differenz in der Leuchtdichte und Stromeffizienz zwischen den erwarteten Kennlinien und der gemessenen Daten lässt sich durch interne Absorptionsprozesse erklären. . 146
- 11.6 (a) Während ein Teil des am Aluminium reflektierten blauen Lichts im Bereich von 450 nm bis 525 nm in der orangen OLED absorbiert wird, kann (b) das orange Licht die blau emittierende untere OLED nahezu ungehindert passieren. 147

Tabellenverzeichnis

3.1	Radiometrischen Messgrößen einer Lichtquelle: Im Gegensatz zu den photometrischen werden die radiometrischen Größen in physikalische Einheiten angegeben und berücksichtigen somit nicht die Hellempfindlichkeit des menschlichen Auges. [125]	41
3.2	Die photometrischen Messgrößen sind mit der Hellempfindlichkeit des menschlichen Auges gewichtet. [125]	41

Literaturverzeichnis

- [1] Sony Europe. Clie PEG-VZ90. <http://www.sony.jp>, October 2014.
- [2] Sony Europe. XEL-1. <http://www.sony.de>, September 2014.
- [3] IDTechEx. OLED Material Costs. <http://www.displaysearch.com>, September 2014.
- [4] DisplaySearch. OLED Market. <http://www.idtechex.com>, September 2014.
- [5] VDI Technologiezentrum GmbH. Superflache OLED. <http://www.photonikforschung.de>, September 2014.
- [6] LEDs Magazine. OLEDs: Osram, EU flexible-OLED project, NanoMarkets, OSA. <http://www.ledsmagazine.com>, September 2014.
- [7] OLED News and Information. Panasonic shows a 56", 4K printed OLED TV prototype. <http://www.oled-info.com>, September 2014.
- [8] M. Pope, H. P. Kallmann, and P. Magnante. Electroluminescence in Organic Crystals. *J. Chem. Phys.*, 38(8):2042, 1963.
- [9] W. Helfrich and W. G. Schneider. Recombination radiation in anthracene crystals. *Phys. Rev. Lett.*, 14(7):229–232, 1965.
- [10] M. Sano, M. Pope, and H. Kallmann. Electroluminescence and Band Gap in Anthracene. *J. Chem. Phys.*, 43(8):2920, 1965.
- [11] W. Helfrich. Transients of Volume-Controlled Current and of Recombination Radiation in Anthracene. *J. Chem. Phys.*, 44(8):2902, 1966.
- [12] D. F. Williams. dc and Pulsed Electroluminescence in Anthracene and Doped Anthracene Crystals. *J. Chem. Phys.*, 53(9):3480, 1970.

- [13] D. F. Williams and M. Schadt. A simple organic electroluminescent diode. *Proc. IEEE*, 102(11):476, 1970.
- [14] L. L. T. Bradley, H. P. Schwob, D. Weitz, and D. F. Williams. Delayed Electroluminescence Quenching in Anthracene. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 23(3-4):271–282, 1973.
- [15] J. Gliński, J. Godlewski, and J. Kalinowski. Spatial Distribution of the Distribution of the Electroluminescence and the Recombination Process in Tetracene Single Crystals. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 48(1-2):1–25, 1978.
- [16] N. E. Geacintov, M. Binder, C. E. Swenberg, and M. Pope. Exciton dynamics in α -particle tracks in organic crystals: Magnetic field study of the scintillation in tetracene crystals. *Phys. Rev. B*, 12:4113, 1975.
- [17] W. Hwang. On the theory of filamentary double injection and electroluminescence in molecular crystals. *J. Chem. Phys.*, 60(10):3845, 1974.
- [18] J. Kalinowski, J. Godlewski, and R. Signerski. Electroluminescence in Tetracene Crystals. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 33(3-4):247–259, 1976.
- [19] F. Lohmann. Dark Injection and Radiative Recombination of Electrons and Holes in Naphthalene Crystals. *J. Chem. Phys.*, 50(1):500, 1969.
- [20] J. R. Macdonald. Restriction on the Form of Relaxation-Time Distribution Functions for a Thermally Activated Process. *J. Chem. Phys.*, 36(2):345, 1962.
- [21] H. P. Schwob, D. Weitz, and D. F. Williams. The Variation of the Carrier Recombination Region with Carrier Density in Anthracene Crystals. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 24(3-4):271–282, 1973.
- [22] T. C. Werner, J. Chang, and D. M. Hercules. Electrochemiluminescence of anthracene and 9, 10-dimethylantracene. Role of direct excimer formation. *J. Am. Chem. Soc.*, 3450, 1970.
- [23] M. Wittmer and I. Zschokke-Gränacher. Exciton–charge carrier interactions in the electroluminescence of crystalline anthracene. *J. Chem. Phys.*, 63(10):4187, 1975.
- [24] C. W. Tang. Two-layer organic photovoltaic cell. *Appl. Phys. Lett.*, 48(2):183, 1986.

- [25] C. W. Tang and S. a. VanSlyke. Organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 51(12):913, 1987.
- [26] P. W. Atkins and J. de Paula. *Physikalische Chemie*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2006.
- [27] G. Hammond, Y. Osteryoung, T. Crawford, H. Gray, and H. Sichtung. *Modellvorstellungen in der Chemie: Eine Einführung in die Allgemeine Chemie*. de Gruyter, 1979.
- [28] E. Riedel and J. C. *Anorganische Chemie*. de Gruyter, 2004.
- [29] P. Vollhardt and N. Schore. *Organic chemistry: structure and function*. W. H. Freeman and Company, New York, 6. edition, 2014.
- [30] W. Brütting. *Physics of Organic Semiconductors*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2005.
- [31] M. Schwörer and H. C. Wolf. *Organic Molecular Solids*. John Wiley & Sons, 2007.
- [32] Z. Kafafi. *Organic Electroluminescence*, volume 94 of *Optical Science and Engineering*. CRC Press, 2005.
- [33] I. V. Hertel and C. P. Schulz. *Atome, Moleküle Und Optische Physik 2*. Springer-Lehrbuch. Springer, 2010.
- [34] S. Schoof. *Photophysikalische Untersuchungen des ersten angeregten Singlettzustandes substituierter Anthrazene*. Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe, 1973.
- [35] A. Köhler and H. Bässler. Triplet states in organic semiconductors. *Mater. Sci. Eng., R*, 66(4–6):71–109, 2009.
- [36] A. Jaboski. Efficiency of anti-Stokes fluorescence in dyes. *Nature*, 131:839, 1933.
- [37] C. Adachi and M. Baldo. Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device. *J. Appl. Phys.*, 5048:3–7, 2001.
- [38] M. a. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, and S. R. Forrest. Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence. *Appl. Phys. Lett.*, 75(1):4, 1999.

- [39] S. O. Jeon, S. E. Jang, H. S. Son, and J. Y. Lee. External quantum efficiency above 20% in deep blue phosphorescent organic light-emitting diodes. *Adv. Mater.*, 23(12):1436–41, 2011.
- [40] T. Bockrocker. *Technologien für das Lichtmanagement in organischen Leuchtdioden*. KIT Scientific Publishing, Karlsruhe, 2013.
- [41] H. Ilbach and H. Lüth. *Festkörperphysik: Einführung in die Grundlagen*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 7. edition, 2009.
- [42] P. Prins, F. Grozema, F. Galbrecht, U. Scherf, and L. Siebbeles. Charge Transport along Coiled Conjugated Polymer Chains. *J. Phys. Chem. C*, 111(29):11104–11112, 2007.
- [43] F. So. *Organic electronics: materials, processing, devices and applications*. CRC Press, 2010.
- [44] A. Miller and E. Abrahams. Impurity conduction at low concentrations. *Phys. Rev.*, 257:745–755, 1960.
- [45] K. Müllen and U. Scherf. *Organic Light-Emitting Devices: Synthesis Properties and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2006.
- [46] H. Bässler. Charge transport in disordered organic photoconductors a Monte Carlo simulation study. *Phys. status solidi*, 175:15–56, 1993.
- [47] Z. Shen and P. Burrows. Temperature dependence of current transport and electroluminescence in vacuum deposited organic light emitting devices. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 401:L401–L404, 1996.
- [48] S. Barth, P. Müller, H. Riel, P. F. Seidler, W. Rieß, H. Vestweber, and H. Bässler. Electron mobility in tris(8-hydroxy-quinoline)aluminum thin films determined via transient electroluminescence from single- and multi-layer organic light-emitting diodes. *J. Appl. Phys.*, 89(7):3711, 2001.
- [49] J. Staudigel, M. Stößel, F. Steuber, and J. Simmerer. A quantitative numerical model of multilayer vapor-deposited organic light emitting diodes. *J. Appl. Phys.*, 86(7):3895, 1999.
- [50] S. S. M. Sze and K. Ng. *Physics of semiconductor devices*. Wiley-VCH Verlag GmbH, New York, 1981.
- [51] F. Schäffler. High-mobility Si and Ge structures. *Semicond. Sci. Technol.*, 1515:1515–1549, 1997.

- [52] C. Diez. *Transport- und optische Untersuchungen an gestapelten organischen Leuchtdioden*. Dr. Hut, 2013.
- [53] N. Mott and R. Gurney. Electronic processes in ionic crystals. *J. Chem. Educ.*, 18(5):249, 1948.
- [54] A. G. M. W. Brütting S. Berleb. Device physics of organic light-emitting diodes based on molecular materials. *Org. Electron.*, pages 1–36, 2001.
- [55] M. Lampert and P. Mark. *Current injection in solids*, volume 170. Academic Press, New York, 1970.
- [56] P. N. Murgatroyd. Theory of space-charge-limited current enhanced by Frenkel effect. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 3:151, 1970.
- [57] P. M. Borsenberger. *Organic Photoreceptors for Imaging Systems*. Optical Science and Engineering, Taylor & Francis, 1993.
- [58] J. G. Simmons. Richardson-Schottky effect in solids. *Phys. Rev. Lett.*, 15:967, 1965.
- [59] J. Kalinowski. *Organic light emitting diodes: Principles, Characteristics & Processes*. Marcel Dekker, 2005.
- [60] T. J. Vink, K. J. B. M. Nieuwesteeg, and G. Oversluizen. Tunneling through thin oxide interface layers in a-Si:H Schottky diodes. *J. Appl. Phys.*, 71(9):4399, 1992.
- [61] S. Sze and K. Ng. *Physics of semiconductor devices*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2007.
- [62] S. R. Pollack and C. E. Morris. Electron Tunneling through Asymmetric Films of Thermally Grown Al₂O₃. *J. Appl. Phys.*, 35(5):1503, 1964.
- [63] A. Colsmann. *Ladungstransportschichten für effiziente organische Halbleiterbauelemente*. KIT Scientific Publishing, 2008.
- [64] T. Förster. Zwischenmolekulare energiewanderung und fluoreszenz. *Ann. Phys.*, 248(1938), 1948.
- [65] D. Wöhrle, M. W. Tausch, and W. D. Stohrer. *Photochemie: Konzepte, Methoden, Experimente*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 1998.
- [66] D. L. Dexter. A Theory of Sensitized Luminescence in Solids. *J. Chem. Phys.*, 21(5):836, 1953.

- [67] UC Davis ChemWiki. Dexter Energy Transfer. http://chemwiki.ucdavis.edu/Theoretical_Chemistry/Fundamentals/Dexter_Energy_Transfer, July 2014.
- [68] A. Fick. On liquid diffusion. *J. Memb. Sci.*, 100(1):33–38, 1995.
- [69] N. Giebink, Y. Sun, and S. Forrest. Transient analysis of triplet exciton dynamics in amorphous organic semiconductor thin films. *Org. Electron.*, 7(5):375–386, 2006.
- [70] M. Baldo, C. Adachi, and S. Forrest. Transient analysis of organic electrophosphorescence. II. Transient analysis of triplet-triplet annihilation. *Phys. Rev. B*, 62(16):10967–10977, 2000.
- [71] 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(8):083509, 2006.
- [72] G. Schwartz and S. Reineke. Reduced efficiency roll-off in high-efficiency hybrid white organic light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 053311(2008):51–54, 2008.
- [73] G. Schwartz, S. Reineke, T. C. Rosenow, K. Walzer, and K. Leo. Triplet Harvesting in Hybrid White Organic Light-Emitting Diodes. *Adv. Funct. Mater.*, 19(9):1319–1333, 2009.
- [74] H. Yersin. *Highly efficient OLEDs with phosphorescent materials*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2008.
- [75] J. Wang, J. Liu, S. Huang, X. Wu, X. Shi, C. Chen, Z. Ye, J. Lu, Y. Su, G. He, and Y. Zheng. High efficiency green phosphorescent organic light-emitting diodes with a low roll-off at high brightness. *Org. Electron.*, 14(11):2854–2858, 2013.
- [76] C. E. Housecroft and E. C. E. Constable. *Chemistry: An Introduction to Organic, Inorganic and Physical Chemistry*. Pearson Education, 4th edition, 2010.
- [77] L. Ke, P. Chen, and R. Kumar. Indium-tin-oxide-free organic light-emitting device. *IEEE Trans. Electron Devices*, 53(6):1483–1486, 2006.

- [78] D. Koller, A. Hohenau, H. Ditlbacher, N. Galler, F. Reil, F. Aussenegg, A. Leitner, E. List, and J. Krenn. Organic plasmon-emitting diode. *Nat. Photonics*, 2(11):684–687, 2008.
- [79] R. Kumar and A. Burden. Indium-tin-oxide-free organic light-emitting device. *IEEE Trans. Electron Devices*, 53(6):1483–1486, 2006.
- [80] Z. Wang, M. Helander, and J. Qiu. Unlocking the full potential of organic light-emitting diodes on flexible plastic. *Nat. Photonics*, 5:753–757, 2011.
- [81] B. Riedel, I. Kaiser, J. Hauss, U. Lemmer, and M. Gerken. Improving the outcoupling efficiency of indium-tin-oxide-free organic light-emitting diodes via rough internal interfaces. *Opt. Express*, 18 Suppl 4:A631–9, November 2010.
- [82] S. A. Carter. Polymeric anodes for improved polymer light-emitting diode performance. *Appl. Phys. Lett.*, 70(16):2067–2069, 1997.
- [83] J. Scott, S. Carter, S. Karg, and M. Angelopoulos. Polymeric anodes for organic light-emitting diodes. *Synth. Met.*, 85:1197–1200, 1997.
- [84] L. Wang, J. S. Swensen, E. Polikarpov, D. W. Matson, C. C. Bonham, W. Bennett, D. J. Gaspar, and A. B. Padmaperuma. Highly efficient blue organic light-emitting devices with indium-free transparent anode on flexible substrates. *Org. Electron.*, 11(9):1555–1560, 2010.
- [85] S. H. Park, J. B. Park, and P. K. Song. Characteristics of Al-doped, Ga-doped and In-doped zinc-oxide films as transparent conducting electrodes in organic light-emitting diodes. *Curr. Appl. Phys.*, 10(3):S488–S490, 2010.
- [86] E. Nam, Y.-H. Kang, D. Jung, and Y. S. Kim. Anode material properties of Ga-doped ZnO thin films by pulsed DC magnetron sputtering method for organic light emitting diodes. *Thin Solid Films*, 518(22):6245–6248, 2010.
- [87] H. Kim, C. M. Gilmore, A. Piqué, J. S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z. H. Kafafi, and D. B. Chrisey. Electrical, optical, and structural properties of indium–tin–oxide thin films for organic light-emitting devices. *J. Appl. Phys.*, 86(11):6451, 1999.

- [88] S. Höfle, A. Schienle, M. Bruns, U. Lemmer, and A. Colsmann. Enhanced Electron Injection into Inverted Polymer Light-Emitting Diodes by Combined Solution-Processed Zinc Oxide/Polyethylenimine Interlayers. *Adv. Mater.*, 26:2750–2754, 2014.
- [89] X. Jiang, F. L. Wong, M. K. Fung, and S. T. Lee. Aluminum-doped zinc oxide films as transparent conductive electrode for organic light-emitting devices. *Appl. Phys. Lett.*, 83(9):1875, 2003.
- [90] M. C. Gather, A. Köhnen, and K. Meerholz. White Organic Light-Emitting Diodes. *Adv. Mater.*, 23(2):233–248, 2011.
- [91] J.-S. Park, H. Chae, H. K. Chung, and S. I. Lee. Thin film encapsulation for flexible AM-OLED: a review. *Semicond. Sci. Technol.*, 26(3):034001, 2011.
- [92] N. T. Kalyani and S. J. Dhoble. Organic light emitting diodes: Energy saving lighting technology - A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 16:2696–2723, 2012.
- [93] N. K. Patel, S. Cina, and J. H. Burroughes. High-efficiency organic light-emitting diodes. *IEEE J. Sel. Top. quantum Electron.*, 8(2):346–361, 2002.
- [94] M. Pope and C. Swenberg. *Electronic processes in organic crystals and polymers*. Oxford University Press, New York, second edition, 1999.
- [95] W. Brütting, W. Rieß, and W. Brütting. Grundlagen der organischen Halbleiter. *Phys. J.*, 7(5):33–38, 2008.
- [96] D. Tanaka, H. Sasabe, Y.-J. Li, S.-J. Su, T. Takeda, and J. Kido. Ultra High Efficiency Green Organic Light-Emitting Devices. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 46(1):L10–L12, 2007.
- [97] S. Watanabe, N. Ide, and J. Kido. High-Efficiency Green Phosphorescent Organic Light-Emitting Devices with Chemically Doped Layers. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 46(3A):1186–1188, 2007.
- [98] S. Reineke, F. Lindner, G. Schwartz, N. Seidler, K. Walzer, B. Lüssem, and K. Leo. White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency. *Nature*, 459(7244):234–238, 2009.

-
- [99] H. Sasabe and J. Kido. Multifunctional Materials in High-Performance OLEDs: Challenges for Solid-State Lighting. *Chem. Mater.*, 23(3):621–630, 2011.
- [100] H. Sasabe and H. Nakanishi. Extremely Low Operating Voltage Green Phosphorescent Organic Light Emitting Devices. *Adv. Funct. Mater.*, 23(44):5550–5555, 2013.
- [101] Z. Gao, F. Wang, K. Guo, H. Wang, B. Wei, and B. Xu. Carrier transfer and luminescence characteristics of concentration-dependent phosphorescent Ir(ppy)₃ doped CBP film. *Opt. Laser Technol.*, 56:20–24, 2014.
- [102] K. a. Knauer, E. Najafabadi, W. Haske, M. P. Gaj, K. C. Davis, C. Fuentes-Hernandez, U. Carrasco, and B. Kippelen. Stacked inverted top-emitting green electrophosphorescent organic light-emitting diodes on glass and flexible glass substrates. *Org. Electron.*, 14(10):2418–2423, 2013.
- [103] Y. Sun, N. C. Giebink, H. Kanno, B. Ma, M. E. Thompson, and S. R. Forrest. Management of singlet and triplet excitons for efficient white organic light-emitting devices. *Nature*, 440(7086):908–912, 2006.
- [104] Y. J. Cho and J. Y. Lee. Low driving voltage, high quantum efficiency, high power efficiency, and little efficiency roll-off in red, green, and deep-blue phosphorescent organic light-emitting diodes using a high-triplet-energy hole transport material. *Adv. Mater.*, 23(39):4568–72, 2011.
- [105] W. Brütting. *Physics of organic semiconductors*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2 edition, 2012.
- [106] Y. Kawamura, J. Brooks, J. Brown, H. Sasabe, and C. Adachi. Intermolecular Interaction and a Concentration-Quenching Mechanism of Phosphorescent Ir(III) Complexes in a Solid Film. *Phys. Rev. Lett.*, 96(1):017404, 2006.
- [107] S. Reineke, K. Walzer, and K. Leo. Triplet-exciton quenching in organic phosphorescent light-emitting diodes with Ir-based emitters. *Phys. Rev. B*, 75(12):125328, 2007.
- [108] N. Turro, V. Ramamurthy, and J. Scaiano. *Principles of Molecular Photochemistry: An Introduction*. University Science Books, 2009.

- [109] T. F. Schulze, J. Czolk, and Y. Y. Cheng. Efficiency enhancement of organic and thin-film silicon solar cells with photochemical upconversion. *J. Phys. Chem. C*, 116(43):22794–22801, 2012.
- [110] H. Greiner. Light Extraction from Organic Light Emitting Diode Substrates: Simulation and Experiment. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 46(7A):4125–4137, 2007.
- [111] C. Ramsdale and N. Greenham. The optical constants of emitter and electrode materials in polymer light-emitting diodes. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 29, 2003.
- [112] A. Zayats and I. Smolyaninov. Near-field photonics: surface plasmon polaritons and localized surface plasmons. *J. Opt. A Pure Appl. Opt.*, 16, 2003.
- [113] H. Raether. *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 1988.
- [114] T. Bocksrocker, J. B. Preinfalk, J. Asche-Tauscher, A. Pargner, C. Eschenbaum, F. Maier-Flaig, and U. Lemmer. White organic light emitting diodes with enhanced internal and external outcoupling for ultra-efficient light extraction and Lambertian emission. *Opt. Express*, 20(23):A932–40, 2012.
- [115] S. Möller and S. R. Forrest. Improved light out-coupling in organic light emitting diodes employing ordered microlens arrays. *J. Appl. Phys.*, 91(5):3324, 2002.
- [116] J. P. Yang, Q. Y. Bao, Z. Q. Xu, Y. Q. Li, J. X. Tang, and S. Shen. Light out-coupling enhancement of organic light-emitting devices with microlens array. *Appl. Phys. Lett.*, 97(22):223303, 2010.
- [117] J. Frischeisen. *Light extraction in organic light emitting diode*. PhD thesis, Universität Augsburg, 2011.
- [118] B. Riedel. *Effizienzsteigerung in organischen Leuchtdioden*. KIT Scientific Publishing, 2011.
- [119] J. Sheats, H. Antoniadis, and M. Hueschen. Organic electroluminescent devices. *Science*, 273:884–888, 1996.

- [120] W. Li, R. Jones, and S. Allen. Maximizing Alq₃ OLED internal and external efficiencies: charge balanced device structure and color conversion outcoupling lenses. *J. Disp. Technol.*, 2(2):143–152, 2006.
- [121] N. Chopra, J. Lee, Y. Zheng, S.-H. Eom, J. Xue, and F. So. Effect of the charge balance on high-efficiency blue-phosphorescent organic light-emitting diodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 1(6):1169–1172, 2009.
- [122] J. Zou, H. Wu, C.-S. Lam, C. Wang, J. Zhu, C. Zhong, S. Hu, C.-L. Ho, G.-J. Zhou, H. Wu, W. C. H. Choy, J. Peng, Y. Cao, and W.-Y. Wong. Simultaneous optimization of charge-carrier balance and luminous efficacy in highly efficient white polymer light-emitting devices. *Adv. Mater.*, 23(26):2976–80, 2011.
- [123] A. Lu and J. Chan. Effect of anode material and cavity design on the performance of microcavity OLEDs. *Nanosci. Nanotechnol.*, pages 3–6, 2006.
- [124] Commission Internationale de l’Eclairage (CIE). <http://www.cie.co.at/>, August 2014.
- [125] L. Bergmann, H. Niedrig, H. J. Eichler, and C. Schaefer. *Optik: Wellen-und Teilchenoptik*. de Gruyter, Berlin, New York, 10. edition, 2004.
- [126] J. Kido, T. Matsumoto, and T. Nakada. 27.1: Invited Paper: High Efficiency Organic EL Devices Having Charge Generation Layers. In *SID Symp. Dig. Tech. Pap.*, pages 964–965, 2003.
- [127] S. Hamwi, J. Meyer, M. Kröger, T. Winkler, M. Witte, T. Riedl, A. Kahn, and W. Kowalsky. The Role of Transition Metal Oxides in Charge-Generation Layers for Stacked Organic Light-Emitting Diodes. *Adv. Funct. Mater.*, 20(11):1762–1766, 2010.
- [128] Q. Y. Bao, J. P. Yang, Y. Q. Li, and J. X. Tang. Electronic structures of MoO₃-based charge generation layer for tandem organic light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 97(6):63303, 2010.
- [129] L. S. Liao, W. K. Slusarek, T. K. Hatwar, M. L. Ricks, and C. D. L. Tandem Organic Light-Emitting Diode using Hexaazatriphenylene Hexa-carbonitrile in the Intermediate Connector. *Adv. Mater.*, 20(2):324–329, 2008.

- [130] T. Chiba, Y.-J. Pu, R. Miyazaki, K.-i. Nakayama, H. Sasabe, and J. Kido. Ultra-high efficiency by multiple emission from stacked organic light-emitting devices. *Org. Electron.*, 12(4):710–715, 2011.
- [131] G. Gu, V. Khalfin, and S. R. Forrest. High-efficiency, low-drive-voltage, semitransparent stacked organic light-emitting device. *Appl. Phys. Lett.*, 73:2399, 1998.
- [132] G. Gu, G. Parthasarathy, P. E. Burrows, P. Tian, I. G. Hill, A. Kahn, and S. R. Forrest. Transparent stacked organic light emitting devices. I. Design principles and transparent compound electrodes. *J. Appl. Phys.*, 86(8):4067, 1999.
- [133] C.-W. Chen, Y.-J. Lu, C.-C. Wu, E. H.-E. Wu, C.-W. Chu, and Y. Yang. Effective connecting architecture for tandem organic light-emitting devices. *Appl. Phys. Lett.*, 87(24):241121, 2005.
- [134] H. Sasabe, K. Minamoto, Y.-J. Pu, M. Hirasawa, and J. Kido. Ultra high-efficiency multi-photon emission blue phosphorescent OLEDs with external quantum efficiency exceeding 40%. *Org. Electron.*, 13(11):2615–2619, 2012.
- [135] T. Chiba, Y.-J. Pu, H. Sasabe, J. Kido, and Y. Yang. Solution-processed organic light-emitting devices with two polymer light-emitting units connected in series by a charge-generation layer. *J. Mater. Chem.*, 22(42):22769, 2012.
- [136] A. Colsmann, A. Puetz, A. Bauer, J. Hanisch, E. Ahlswede, and U. Lemmer. Efficient Semi-Transparent Organic Solar Cells with Good Transparency Color Perception and Rendering Properties. *Adv. Energy Mater.*, 1(4):599–603, 2011.
- [137] J. Hanisch. Contacts for semitransparent organic solar cells. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 264:261–264, 2007.
- [138] A. Bauer, T. Wahl, J. Hanisch, and E. Ahlswede. ZnO:Al cathode for highly efficient, semitransparent 4% organic solar cells utilizing TiOx and aluminum interlayers. *Appl. Phys. Lett.*, 100(7):073307, 2012.
- [139] L. S. Liao, K. P. Klubek, and C. W. Tang. High-efficiency tandem organic light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 84(2):167–169, 2004.

- [140] M. Terai and T. Tsutsui. Electric-field-assisted bipolar charge generation from internal charge separation zone composed of doped organic bilayer. *Appl. Phys. Lett.*, 90(8):083502, 2007.
- [141] M. Kröger, S. Hamwi, J. Meyer, T. Dobbertin, T. Riedl, W. Kowalsky, and H.-H. Johannes. Temperature-independent field-induced charge separation at doped organic-organic interfaces - Experimental modeling of electrical properties. *Phys. Rev. B*, 75(23):235321, 2007.
- [142] D.-S. Leem, J.-H. Lee, J.-J. Kim, and J.-W. Kang. Highly efficient tandem p-i-n organic light-emitting diodes adopting a low temperature evaporated rhenium oxide interconnecting layer. *Appl. Phys. Lett.*, 93(10):103304, 2008.
- [143] Y.-M. Cheng, H.-H. Lu, T.-H. Jen, and S.-A. Chen. Role of the Charge Generation Layer in Tandem Organic Light-Emitting Diodes Investigated by Time-Resolved Electroluminescence Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C*, 115(2):582–588, 2011.
- [144] J. Liu, J. Wang, S. Huang, X. Shi, X. Wu, and G. He. A highly efficient, transparent and stable charge generation unit based on a p-doped monolayer. *Org. Electron.*, 14(5):1337–1343, 2013.
- [145] X. Qi, N. Li, and S. R. Forrest. Analysis of metal-oxide-based charge generation layers used in stacked organic light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 107(1):14514, 2010.
- [146] S. Lee, J.-H. Lee, J.-H. Lee, and J.-J. Kim. Charge Generation in Charge-Generation Units Composed of p-Doped Hole-Transporting Layer HATCN n-Doped Electron-Transporting Layers. *Adv. Funct. Mater.*, 22(4):855–860, 2012.
- [147] Y.-L. Wu, C.-Y. Chen, Y.-H. Huang, Y.-J. Lu, C.-H. Chou, and C.-C. Wu. Highly efficient tandem organic light-emitting devices utilizing the connecting structure based on n-doped electron-transport layer/HATCN/hole-transport layer. *Appl. Opt.*, 53(22):E1–E6, 2014.
- [148] S.-C. Lin, K.-D. Lu, C.-C. Liu, C.-K. Huang, H.-Y. Wen, and M.-Y. Chang. Highly Efficient White OLEDs with Tandem Structure. *OECC*, x:148–149, 2011.

- [149] S. Hamwi. *Transition metal oxides in organic light emitting diodes*. PhD thesis, TU Braunschweig, 2010.
- [150] H. Sasabe and J. Kido. Development of high performance OLEDs for general lighting. *J. Mater. Chem. C*, 1(9):1699, 2013.
- [151] OSRAM GmbH. http://www.osram.de/osram_de/produkte/led-technologie/oled-lichtgestaltung/orbeos/index.jsp, August 2014.
- [152] S. Sepeur. *Nanotechnologie: Grundlagen und Anwendungen*. Farbe-und-Lack-Edition. Vincentz Network, 2008.
- [153] S. B. Kaemmer. Introduction to Bruker's ScanAsyst and PeakForce Tapping AFM Technology (AN133), Januar 2014.
- [154] W. Göpel and C. Ziegler. *Struktur der Materie.: Grundlagen, Mikroskopie und Spektroskopie*. Teubner B.G. GmbH, 1994.
- [155] R. Schäfer and P. Schmidt. *Methods in Physical Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2012.
- [156] Tascon GmbH. ToF-SIMS. http://www.tascon.eu/media/de/Praxis/Analysetechniken/ToF-SIMS_de.pdf, April 2014.
- [157] K. Goushi, R. Kwong, J. J. Brown, H. Sasabe, and C. Adachi. Triplet exciton confinement and unconfinement by adjacent hole-transport layers. *J. Appl. Phys.*, 95(12):7798–7802, 2004.
- [158] C. W. Seo, J. H. Yoon, and J. Y. Lee. Engineering of charge transport materials for universal low optimum doping concentration in phosphorescent organic light-emitting diodes. *Org. Electron.*, 13(2):341–349, 2012.
- [159] M. Cai, T. Xiao, E. Hellerich, Y. Chen, R. Shinar, and J. Shinar. High-efficiency solution-processed small molecule electrophosphorescent organic light-emitting diodes. *Adv. Mater.*, 23(31):3590–3596, 2011.
- [160] N. Rehmman, D. Hertel, K. Meerholz, H. Becker, and S. Heun. Highly efficient solution-processed phosphorescent multilayer organic light-emitting diodes based on small-molecule hosts. *Appl. Phys. Lett.*, 91(10):103507, 2007.

- [161] X. Yang, D. C. Müller, D. Neher, and K. Meerholz. Highly Efficient Polymeric Electrophosphorescent Diodes. *Adv. Mater.*, 18(7):948–954, 2006.
- [162] E. Y. Choi, J. H. Seo, Y. Y. Jin, H. M. Kim, J. T. Je, and Y. K. Kim. Solution Processed Small Molecule-Based Green Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes Using Polymer Binder. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 11(12):10737–10739, 2011.
- [163] L. Duan, L. Hou, T.-W. Lee, J. Qiao, D. Zhang, G. Dong, L. Wang, and Y. Qiu. Solution processable small molecules for organic light-emitting diodes. *J. Mater. Chem.*, 20(31):6392, 2010.
- [164] S. Höfle, M. Pfaff, H. Do, C. Bernhard, D. Gerthsen, U. Lemmer, and A. Colmann. Suppressing molecular aggregation in solution processed small molecule organic light emitting diodes. *Org. Electron.*, 15(1):337–341, 2014.
- [165] 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(17):3911, 2004.
- [166] G. Ramos-Ortiz, Y. Oki, B. Domercq, and B. Kippelen. Förster energy transfer from a fluorescent dye to a phosphorescent dopant: a concentration and intensity study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4(17):4109–4114, 2002.
- [167] 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(7):071104, 2005.
- [168] J. Huang, J. Blochwitz-Nimoth, M. Pfeiffer, and K. Leo. Influence of the thickness and doping of the emission layer on the performance of organic light-emitting diodes with PiN structure. *J. Appl. Phys.*, 93(2):838, 2003.
- [169] A. Köhnen, M. Irion, M. C. Gather, N. Rehmman, P. Zacharias, and K. Meerholz. Highly color-stable solution-processed multilayer WOLEDs for lighting application. *J. Mater. Chem.*, 20:3301–3306, 2010.

- [170] T.-H. Liu, C.-Y. Iou, S.-W. Wen, and C. H. Chen. 4-(Dicyanomethylene)-2-t-butyl-6-(1,1,7,7-tetramethyljulolidyl-9-enyl)-4H-pyran doped red emitters in organic light-emitting devices. *Thin Solid Films*, 441:223–227, 2003.
- [171] V. Bulović, V. Khalfin, G. Gu, P. Burrows, D. Garbuzov, and S. Forrest. Weak microcavity effects in organic light-emitting devices. *Phys. Rev. B*, 58(7):3730–3740, 1998.
- [172] T. Watanabea, K. Nakamuraa, S. Kawamia, Y. Fukudaa, T. Tsujia, T. Wakimotoa, S. Miyaguchia, M. Yahirob, M.-J. Yangb, and T. Tsutsuib. Optimization of emitting efficiency in organic LED cells using Ir complex. *Synth. Met.*, 122:203–207, 2001.
- [173] C. C. Yap, M. Yahaya, and M. M. Salleh. Influence of thickness of functional layer on performance of organic salt-doped OLED with ITO/PVK:PBD:TBAPF6/Al structure. *Curr. Appl. Phys.*, 8(5):637–644, 2008.
- [174] C. Li, T. Tsuboi, and W. Huang. Characteristics of blue organic light emitting diodes with different thick emitting layers. *Opt. Mater. (Amst.)*, 36(10):1720–1723, 2014.
- [175] B. K. Crone, P. S. Davids, I. H. Campbell, and D. L. Smith. Device model investigation of single layer organic light emitting diodes. *J. Appl. Phys.*, 84(2):833–842, 1998.
- [176] C. Schmitz, P. Posch, M. Thelakkat, and H.-W. Schmidt. Efficient screening of electron transport material in multi-layer organic light emitting diodes by combinatorial methods. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1(8):1777–1781, 1999.
- [177] C. Schmitz, P. Pösch, M. Thelakkat, and H.-W. Schmidt. Efficient screening of materials and fast optimization of vapor deposited OLED characteristics. *Macromol. Symp.*, 154:209–221, 2000.
- [178] B. Park and M.-y. Han. Organic light-emitting devices fabricated using a premetered coating process. *Opt. Express*, 17(24):21362–21369, 2009.

- [179] B. Park, H. G. Jeon, J. Choi, Y. K. Kim, J. Lim, J. Jung, S. Y. Cho, and C. Lee. High-performance organic thin-film transistors with polymer-blended small-molecular semiconductor films, fabricated using a pre-metered coating process. *J. Mater. Chem.*, 22(12):5641–5646, 2012.
- [180] B. Park and M.-y. Han. Photovoltaic characteristics of polymer solar cells fabricated by pre-metered coating process. *Opt. Express*, 17(16):13830–13840, 2009.
- [181] S. Klinkhammer, X. Liu, K. Huska, Y. Shen, S. Vanderheiden, S. Valouch, C. Vannahme, S. Bräse, T. Mappes, and U. Lemmer. Continuously tunable solution-processed organic semiconductor DFB lasers pumped by laser diode. *Opt. Express*, 20(6):6357–6364, 2012.
- [182] C. Ge, M. Lu, X. Jian, Y. Tan, and B. T. Cunningham. Large-area organic distributed feedback laser fabricated by nanoreplica molding and horizontal dipping. *Opt. Express*, 18(12):12980–12991, 2010.
- [183] F. Nickel, C. Sprau, M. F. G. Klein, P. Kapetana, N. Christ, X. Liu, S. Klinkhammer, U. Lemmer, and A. Colmann. Spatial mapping of photocurrents in organic solar cells comprising wedge-shaped absorber layers for an efficient material screening. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 104(0):18–22, 2012.
- [184] A. L. Burin and M. a. Ratner. Exciton Migration and Cathode Quenching in Organic Light Emitting Diodes. *J. Phys. Chem. A*, 104(20):4704–4710, 2000.
- [185] M. C. Gather, M. Flämmich, N. Danz, D. Michaelis, and K. Meerholz. Measuring the profile of the emission zone in polymeric organic light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 94(26):263301, 2009.
- [186] M. Flämmich, M. C. Gather, N. Danz, D. Michaelis, A. H. Bräuer, K. Meerholz, and A. Tünnermann. Orientation of emissive dipoles in OLEDs: Quantitative in situ analysis. *Org. Electron.*, 11(6):1039–1046, 2010.
- [187] J. Lee, N. Chopra, and F. So. Cavity effects on light extraction in organic light emitting devices. *Appl. Phys. Lett.*, 92(3):033303, 2008.
- [188] A. Dodabalapur, L. J. Rothberg, R. H. Jordan, T. M. Miller, R. E. Slusher, and J. M. Phillips. Physics and applications of organic microcavity light emitting diodes. *J. Appl. Phys.*, 80(12):6954, 1996.

- [189] C. Im, J. M. Lupton, P. Schouwink, S. Heun, H. Becker, and H. Bässler. Fluorescence dynamics of phenyl-substituted polyphenylenevinylene–trinitrofluorenone blend systems. *J. Chem. Phys.*, 117(3):1395, 2002.
- [190] Y.-H. Niu, M. S. Liu, J.-W. Ka, and A. K.-Y. Jen. Thermally crosslinked hole-transporting layers for cascade hole-injection and effective electron-blocking/exciton-confinement in phosphorescent polymer light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 88(9):093505, 2006.
- [191] S. H. Kim, J. Jang, and J. Y. Lee. Relationship between host energy levels and device performances of phosphorescent organic light-emitting diodes with triplet mixed host emitting structure Relationship between host energy levels and device performances of phosphorescent organic light-emit. *J. Appl. Phys.*, 083511:8–11, 2007.
- [192] J. Huang, P. F. Miller, J. S. Wilson, a. J. de Mello, J. C. de Mello, and D. D. C. Bradley. Investigation of the Effects of Doping and Post-Deposition Treatments on the Conductivity, Morphology, and Work Function of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(styrene sulfonate) Films. *Adv. Funct. Mater.*, 15(2):290–296, 2005.
- [193] N. Koch, a. Kahn, J. Ghijsen, J.-J. Pireaux, J. Schwartz, R. L. Johnson, and a. Elschner. Conjugated organic molecules on metal versus polymer electrodes: Demonstration of a key energy level alignment mechanism. *Appl. Phys. Lett.*, 82(1):70, 2003.
- [194] H. You, Y. Dai, Z. Zhang, and D. Ma. Improved performances of organic light-emitting diodes with metal oxide as anode buffer. *J. Appl. Phys.*, 101(2):026105, 2007.
- [195] T. Matsushima, G.-H. Jin, and H. Murata. Marked improvement in electroluminescence characteristics of organic light-emitting diodes using an ultrathin hole-injection layer of molybdenum oxide. *J. Appl. Phys.*, 104(5):054501, 2008.
- [196] J. Meyer, S. Hamwi, T. Bülow, H.-H. Johannes, T. Riedl, and W. Kowalsky. Highly efficient simplified organic light emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 91(11):113506, 2007.
- [197] T.-Y. Chu, J.-F. Chen, S.-Y. Chen, C.-J. Chen, and C. H. Chen. Highly efficient and stable inverted bottom-emission organic light emitting devices. *Appl. Phys. Lett.*, 89(5):053503, 2006.

- [198] J. Wu, J. Hou, Y. Cheng, Z. Xie, and L. Wang. Efficient top-emitting organic light-emitting diodes with a V₂O₅ modified silver anode. *Semicond. Sci. Technol.*, 22(7):824–826, 2007.
- [199] H. M. Zhang and W. C. H. Choy. Highly efficient organic light-emitting devices with surface-modified metal anode by vanadium pentoxide. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 41(6):062003, 2008.
- [200] J. Meyer, S. Hamwi, M. Kröger, W. Kowalsky, T. Riedl, and A. Kahn. Transition Metal Oxides for Organic Electronics - Energetics, Device Physics and Applications. *Adv. Mater.*, 24(40):5408–5427, 2012.
- [201] S. Murase and Y. Yang. Solution Processed MoO₃ Interfacial Layer for OPV Prepared by a Facile Synthesis Method. *Adv. Mater.*, 24(18):2459–2462, 2012.
- [202] Z. Tan, D. Qian, W. Zhang, L. Li, Y. Ding, Q. Xu, F. Wang, and Y. Li. Efficient and stable polymer solar cells with solution-processed molybdenum oxide interfacial layer. *J. Mater. Chem. A*, 1(3):657–664, 2013.
- [203] H. Choi, B. Kim, M. J. Ko, D.-K. Lee, H. Kim, S. H. Kim, and K. Kim. Solution processed WO₃ layer for the replacement of PEDOT-PSS layer in organic photovoltaic cells. *Org. Electron.*, 13(6):959–968, 2012.
- [204] Z. Tan, L. Li, C. Cui, Y. Ding, Q. Xu, S. Li, D. Qian, and Y. Li. Solution-Processed Tungsten Oxide as an Effective Anode Buffer Layer for High-Performance Polymer Solar Cells. *J. Phys. Chem. C*, 116(35):18626–18632, 2012.
- [205] K. Zilberberg, S. Trost, H. Schmidt, and T. Riedl. Solution Processed Vanadium Pentoxide as Charge Extraction Layer for Organic Solar Cells. *Adv. Energy Mater.*, 1(3):377–381, 2011.
- [206] Z. Tan, W. Zhang, C. Cui, Y. Ding, D. Qian, Q. Xu, L. Li, S. Li, and Y. Li. Solution-processed vanadium oxide as a hole collection layer on an ITO electrode for high-performance polymer solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14(42):14589–14595, 2012.
- [207] K. Zilberberg, J. Meyer, and T. Riedl. Solution processed metal-oxides for organic electronic devices. *J. Mater. Chem. C*, 1(32):4796, 2013.

- [208] D. Sarma and C. Rao. XPES studies of oxides of second- and third-row transition metals including rare earths. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, 20:25, 1980.
- [209] N. Giebink and S. Forrest. Quantum efficiency roll-off at high brightness in fluorescent and phosphorescent organic light emitting diodes. *Phys. Rev. B*, 77(23):235215, 2008.
- [210] J.-H. Lee, C.-L. Huang, C.-H. Hsiao, M.-K. Leung, C.-C. Yang, and C.-C. Chao. Blue phosphorescent organic light-emitting device with double emitting layer. *Appl. Phys. Lett.*, 94(22):223301, 2009.
- [211] Z. Ma, S. Zhou, S. Hu, and J. Yu. Recombination region improvement for reduced efficiency roll-off in phosphorescent OLEDs with dual emissive layers. *J. Lumin.*, 154:376–380, 2014.
- [212] M. T. Greiner, M. G. Helander, W. M. Tang, Z. B. Wang, J. Qiu, and Z. H. Lu. Universal energy-level alignment of molecules on metal oxides. *Nat. Mater.*, 11:76–81, 2011.
- [213] S. Han, W. S. Shin, M. Seo, D. Gupta, S.-J. Moon, and S. Yoo. Improving performance of organic solar cells using amorphous tungsten oxides as an interfacial buffer layer on transparent anodes. *Org. Electron.*, 10(5):791–797, 2009.
- [214] R. Hock, T. Mayer, and W. Jaegermann. p-Type Doping of Spiro-MeOTAD with WO₃ and the Spiro-MeOTAD/WO₃ Interface Investigated by Synchrotron-Induced Photoelectron Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C*, 116:18146–18154, 2012.
- [215] G. Vida, V. K. Josepovits, and M. Gy. Characterization of Tungsten Surfaces by Simultaneous Work Function and Secondary Electron Emission Measurements. *Microsc. Microanal.*, 9:337–342, 2003.
- [216] A. Berntsen, Y. Croonen, and C. Liedenbaum. Stability of polymer LEDs. *Opt. Mater. (Amst.)*, 9:125–133, 1998.
- [217] L. S. Hung, C. W. Tang, and M. G. Mason. Enhanced electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode. *Appl. Phys. Lett.*, 70(2):152, 1997.

- [218] J. Huang, M. Pfeiffer, A. Werner, J. Blochwitz, K. Leo, and S. Liu. Low-voltage organic electroluminescent devices using pin structures. *Appl. Phys. Lett.*, 80(1):139, 2002.
- [219] S. K. Hau, H.-L. Yip, O. Acton, N. S. Baek, H. Ma, and A. K.-Y. Jen. Interfacial modification to improve inverted polymer solar cells. *J. Mater. Chem.*, 18(42):5113, 2008.
- [220] T. Kuwabara, T. Nakayama, K. Uozumi, T. Yamaguchi, and K. Takahashi. Highly durable inverted-type organic solar cell using amorphous titanium oxide as electron collection electrode inserted between ITO and organic layer. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 92(11):1476–1482, 2008.
- [221] P. de Bruyn, D. J. D. Moet, and P. W. M. Blom. A facile route to inverted polymer solar cells using a precursor based zinc oxide electron transport layer. *Org. Electron.*, 11:1419–1422, 2010.
- [222] Y. Sun, J. H. Seo, C. J. Takacs, J. Seifter, and A. J. Heeger. Inverted polymer solar cells integrated with a low-temperature-annealed sol-gel-derived ZnO Film as an electron transport layer. *Adv. Mater.*, 23(14):1679–1683, 2011.
- [223] M. J. Tan, S. Zhong, J. Li, Z. Chen, and W. Chen. Air-stable efficient inverted polymer solar cells using solution-processed nanocrystalline ZnO interfacial layer. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5(11):4696–4701, 2013.
- [224] A. Colsmann, M. Reinhard, T.-H. Kwon, C. Kayser, F. Nickel, J. Czolk, U. Lemmer, N. Clark, J. Jasieniak, A. B. Holmes, and D. Jones. Inverted semi-transparent organic solar cells with spray coated, surfactant free polymer top-electrodes. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 98:118–123, 2012.
- [225] K. Morii, M. Ishida, T. Takashima, T. Shimoda, Q. Wang, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel. Encapsulation-free hybrid organic-inorganic light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 89(18):183510, 2006.
- [226] K. Morii, T. Kawase, and S. Inoue. High efficiency and stability in air of the encapsulation-free hybrid organic-inorganic light-emitting diode. *Appl. Phys. Lett.*, 92(21):213304, 2008.
- [227] K. Morii, M. Omoto, M. Ishida, and M. Graetzel. Enhanced Hole Injection in a Hybrid Organic–Inorganic Light-Emitting Diode. *Japanese J. Appl. Phys.*, 47(9):7366–7368, 2008.

- [228] H. J. Bolink, E. Coronado, D. Repetto, and M. Sessolo. Air stable hybrid organic-inorganic light emitting diodes using ZnO as the cathode. *Appl. Phys. Lett.*, 91(22):223501, 2007.
- [229] H. J. Bolink, E. Coronado, D. Repetto, M. Sessolo, E. M. Barea, J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, J. Prochazka, and L. Kavan. Inverted Solution Processable OLEDs Using a Metal Oxide as an Electron Injection Contact. *Adv. Funct. Mater.*, 18(1):145–150, 2008.
- [230] H. J. Bolink, E. Coronado, J. Orozco, and M. Sessolo. Efficient Polymer Light-Emitting Diode Using Air-Stable Metal Oxide as Electrodes. *Adv. Mater.*, 21(1):79–82, 2009.
- [231] H. J. Bolink, H. Brine, E. Coronado, and M. Sessolo. Ionically Assisted Charge Injection in Hybrid Organic-Inorganic Light-Emitting Diodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2(10):2694–2698, 2010.
- [232] M. Sessolo and H. J. Bolink. Hybrid organic-inorganic light-emitting diodes. *Adv. Mater.*, 23(16):1829–1845, 2011.
- [233] H. Brine, J. F. Sánchez-Royo, and H. J. Bolink. Ionic liquid modified zinc oxide injection layer for inverted organic light-emitting diodes. *Org. Electron.*, 14(1):164–168, 2013.
- [234] E. L. Hanson, J. Guo, N. Koch, J. Schwartz, and S. L. Bernasek. Advanced surface modification of indium tin oxide for improved charge injection in organic devices. *J. Am. Chem. Soc.*, 127(28):10058–10062, 2005.
- [235] S. A. Paniagua, P. J. Hotchkiss, S. C. Jones, S. R. Marder, A. Mudalige, F. S. Marrikar, J. E. Pemberton, and N. R. Armstrong. Phosphonic Acid Modification of ITO Electrodes - Combined XPS - UPS - Contact Angle Studies. *J. Phys. Chem. C*, 112(21):7809–7817, 2008.
- [236] P. J. Hotchkiss, H. Li, P. B. Paramonov, S. A. Paniagua, S. C. Jones, N. R. Armstrong, J.-L. Brédas, and S. R. Marder. Modification of the Surface Properties of ITO with Benzylphosphonic Acids-A Joint Experimental and Theoretical Study. *Adv. Mater.*, 21(44):4496–4501, 2009.
- [237] P. Hotchkiss and S. Jones. The modification of indium tin oxide with phosphonic acids: mechanism of binding, tuning of surface properties, and potential for use in organic electronic applications. *Acc. Chem. Res.*, 45(3):337–346, 2011.

- [238] S. Besbes, A. Ltaief, K. Reybier, L. Ponsonnet, N. Jaffrezic, J. Davenas, and H. Ben Ouada. Injection modifications by ITO functionalization with a self-assembled monolayer in OLEDs. *Synth. Met.*, 138(1-2):197–200, 2003.
- [239] S. Besbes, H. B. Ouada, J. Davenas, L. Ponsonnet, N. Jaffrezic, and P. Alcouffe. Effect of surface treatment and functionalization on the ITO properties for OLEDs. *Mater. Sci. Eng. C*, 26(2-3):505–510, 2006.
- [240] T. Matsuura. Growth of self-assembled monolayer of thiophene on gold surface: An infrared spectroscopic study. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40:6945–6950, 2001.
- [241] M. H. Dishner, J. C. Hemminger, and F. J. Feher. Formation of a Self-Assembled Monolayer by Adsorption of Thiophene on Au(111) and Its Photooxidation. *Langmuir*, 12(26):6176–6178, 1996.
- [242] J. Noh, E. Ito, K. Nakajima, J. Kim, H. Lee, and M. Hara. High-Resolution STM and XPS Studies of Thiophene Self-Assembled Monolayers on Au(111). *J. Phys. Chem. B*, 106(29):7139–7141, 2002.
- [243] F. Huang, H. Wu, and Y. Cao. Water or alcohol soluble conjugated polymers as highly efficient electron transporting or injection layer in optoelectronic devices. *Chem. Soc. Rev.*, 39(7):2500–2521, 2010.
- [244] Y. Zhou, C. Fuentes-Hernandez, J. Shim, J. Meyer, A. J. Giordano, H. Li, P. Winget, T. Papadopoulos, H. Cheun, J. Kim, M. Fenoll, A. Dindar, W. Haske, E. Najafabadi, T. M. Khan, H. Sojoudi, S. Barlow, S. Graham, J.-L. Brédas, S. R. Marder, A. Kahn, and B. Kippelen. A Universal Method to Produce Low-Work function electrodes for organic electronics. *Science*, 336(6079):327–332, 2012.
- [245] J. Chen, C. Shi, Q. Fu, F. Zhao, Y. Hu, Y. Feng, and D. Ma. Solution-processable small molecules as efficient universal bipolar host for blue, green and red phosphorescent inverted OLEDs. *J. Mater. Chem.*, 22(11):5164–5170, 2012.
- [246] Z. He, C. Zhong, S. Su, M. Xu, H. Wu, and Y. Cao. Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure. *Nat. Photonics*, 6:591–595, 2012.

- [247] S. K. Hau, H.-L. Yip, N. S. Baek, J. Zou, K. O'Malley, and A. K.-Y. Jen. Air-stable inverted flexible polymer solar cells using zinc oxide nanoparticles as an electron selective layer. *Appl. Phys. Lett.*, 92(25):253301, 2008.
- [248] Y. H. Kim, C. Sachse, M. L. Machala, C. May, L. Müller-Meskamp, and K. Leo. Highly Conductive PEDOT:PSS Electrode with Optimized Solvent and Thermal Post-Treatment for ITO-Free Organic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.*, 21(6):1076–1081, 2011.
- [249] M. Reinhard, R. Eckstein, A. Slobodskyy, U. Lemmer, and A. Colmann. Solution-processed polymer–silver nanowire top electrodes for inverted semi-transparent solar cells. *Org. Electron.*, 14(1):273–277, 2013.
- [250] a. van Dijken, A. Perro, E. Meulenkamp, and K. Brunner. The influence of a PEDOT:PSS layer on the efficiency of a polymer light-emitting diode. *Org. Electron.*, 4(2-3):131–141, 2003.
- [251] J. Czolk, A. Puetz, D. Kutsarov, M. Reinhard, U. Lemmer, and A. Colmann. Inverted Semi-transparent Polymer Solar Cells with Transparency Color Rendering Indices approaching 100. *Adv. Energy Mater.*, 3(3):386–390, 2013.
- [252] L. Ke, S.-J. Chua, K. Zhang, and N. Yakovlev. Degradation and failure of organic light-emitting devices. *Appl. Phys. Lett.*, 80(12):2195, 2002.
- [253] M. Ishii and Y. Taga. Influence of temperature and drive current on degradation mechanisms in organic light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 80(18):3430, 2002.
- [254] 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(2-3):89–103, 2003.
- [255] T. Schwab, S. Schubert, S. Hofmann, M. Fröbel, C. Fuchs, M. Thomschke, L. Müller-Meskamp, K. Leo, and M. C. Gather. Highly Efficient Color Stable Inverted White Top-Emitting OLEDs with Ultra-Thin Wetting Layer Top Electrodes. *Adv. Opt. Mater.*, 1(10):707–713, 2013.
- [256] J. Kido and T. Matsumoto. Bright organic electroluminescent devices having a metal-doped electron-injecting layer. *Appl. Phys. Lett.*, 73(20):2866, 1998.

- [257] S. Höfle, A. Schienle, C. Bernhard, M. Bruns, U. Lemmer, and A. Colsmann. Solution Processed, White Emitting Tandem Organic Light-Emitting Diodes with Inverted Device Architecture. *Adv. Mater.*, 26:5155–5159, 2014.
- [258] K. Hong and J. Lee. Charge generation mechanism of metal oxide interconnection in tandem organic light emitting diodes. *J. Phys. Chem. C*, 116(10):6427–6433, 2012.
- [259] A. Bauer. *ZnO: Al-Elektroden in semitransparenten organischen Solarzellen und Tandemsolarzellen*. PhD thesis, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, 2012.
- [260] S. Höfle, H. Do, E. Mankel, M. Pfaff, Z. Zhang, D. Bahro, T. Mayer, W. Jaegermann, D. Gerthsen, C. Feldmann, U. Lemmer, and A. Colsmann. Molybdenum oxide anode buffer layers for solution processed, blue phosphorescent small molecule organic light emitting diodes. *Org. Electron.*, 14(7):1820–1824, 2013.
- [261] S. Höfle, M. Bruns, S. Strässle, C. Feldmann, U. Lemmer, and A. Colsmann. Tungsten Oxide Buffer Layers Fabricated in an Inert Sol-Gel Process at Room-Temperature for Blue Organic Light-Emitting Diodes. *Adv. Mater.*, 25(30):4113–4116, 2013.
- [262] A. Sandström, H. F. Dam, F. C. Krebs, and L. Edman. Ambient fabrication of flexible and large-area organic light-emitting devices using slot-die coating. *Nat. Commun.*, 3:1002, 2012.
- [263] T. T. Larsen-Olsen, T. R. Andersen, B. Andreasen, A. P. Böttiger, E. Bundgaard, K. Norrman, J. W. Andreasen, M. Jorgensen, and F. C. Krebs. Roll-to-roll processed polymer tandem solar cells partially processed from water. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 97:43–49, 2012.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben und mich während dieser Zeit unterstützt haben. Besonderer Dank gilt:

Dr. Alexander Colsmann der diese Arbeit als Gruppenleiter der Organische Photovoltaik betreut hat. Besonders bedanken möchte ich mich für die freundschaftliche, offene Zusammenarbeit und das unermessliche Vertrauen das du mir in jeglicher Situation entgegen gebracht hast. Des Weiteren möchte ich mich für die unzähligen wissenschaftlichen Diskussionen und die Korrekturen aller Veröffentlichungen bedanken.

Prof. Dr. rer. nat. Uli Lemmer für die Möglichkeit des Einstiegs in das spannende Feld der organischen Elektronik sowie die stets vertrauensvolle Betreuung meiner Arbeit am Lichttechnisches Institut.

Prof. Dr.-Ing. Ellen Ivers-Tiffée für das Interesse an meiner Arbeit und die damit verbundenen Übernahme des Korreferates.

Dr. Michael Bruns vom Institut für Angewandte Materialien für die stets unkomplizierte Zusammenarbeit und die unzähligen Stunden die du mit einer Vielzahl unterschiedlichster XPS und ToF-SIMS Messungen für mich verbracht hast.

Dr. Marina Pfaff vom Laboratorium für Elektronenmikroskopie für die steti-ge Bereitschaft EDX und STEM Messungen verschiedenster Materialsysteme anzufertigen und auszuwerten.

Der Gruppe um **Dr. Manuel Hamburger** an der Universität Heidelberg für die kollegiale Zusammenarbeit und die Versorgung mit löslichkeits-spaltbaren organischen Molekülen.

Dr. Christian Kübel und **Dr. Thorsten Scherer** für die FIB-Präparation und anschließenden TEM Untersuchungen an meinen Tandem OLEDs.

Jens Czolk für die permanente Hilfsbereitschaft bei sämtlichen beruflichen Dingen, aber auch für die stets lustigen Unternehmungen außerhalb des Universitäts-Alltags.

Meinen Kollegen die mich während dieser Arbeit begleitet haben. Besonders danke ich der Gruppe der organischen Photovoltaik, **Michael Klein, Manuel Reinhard, Andreas Pütz, Felix Nickel, Hung Do, Zhenhao Zhang, Konstantin Glaser, Daniel Bahro, Christian Sprau, Jens Ludwig, Joshua Fragoso, Stefan Gärtner, Manuel Koppitz, Sankaran Sivaramakrishnan, Tanja Pürckhauer, Min Zhang** und **Adrian Mertnes** für die tolle Zusammenarbeit aber auch für die gemeinsamen Aktivitäten außerhalb des LTI. Ohne euch hätte die tägliche Arbeit nur halb so viel Spaß gemacht. Weiterhin bedanke ich mich bei meinen OLED-Kollegen **Tobias Bocksrocker, Amos Egel** und **Florian Maier-Flaig** für die vielen konstruktiven wissenschaftlichen Diskussionen und die tolle Zusammenarbeit.

Christian Kayser für die zahlreichen Einweisungen, Tipps und Tricks im Umgang mit verschiedenen Geräten im Reinraum. Speziell möchte ich dir für die vielen abwechslungsreichen Stunden während der Reparatur zahlreichen Geräte danken.

„Meinen“ Studenten **Christoph Bernhard, Tobias Lutz, Alexander Schienle, Julian Dlugosch, Patrick Beu, Christian Stamm, Stefan Strässle, Benneth Sturm**, sowie **Malte Kretz** die ich während meiner Zeit am Lichttechnischen Institut betreuen durfte. Ihr habt einen großen Teil zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen.

Astrid Henne und **Claudia Holeisen**, die mir bei sämtlichen bürokratischen Fragen und Herausforderungen stets zur Seite standen.

Felix Geiselhöringer, Mario Sütsch und dem gesamten **Werkstatt-Team** des Lichttechnischen Institut für die Fertigung und Reparatur zahlreicher mechanischer und elektrischer Komponenten, sowie den Bau diverser Messplätze.

Der **Karlsruhe School of Optics & Photonics (KSOP)** für die finanzielle Unterstützung als auch für die zahlreichen angebotenen Module, die einen spannenden Einblick in verschiedenste Bereich abseits des Fachgebietes ermöglichten. Für die Betreuung und Organisation möchte ich hierbei besonders **Denica Angelova-Jackstadt** danken.

Dem **Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF)** für die finanzielle Unterstützung, durch die Projekte PrintOLED (FKZ: 13N12281) und MORPHEUS (FKZ: 13N11706).

Meinen Freunden, insbesondere **Brit Hitzschke, Saskia Schweizer, Sven Hecht** und **Michael May** möchte für die Unterstützung im Laufe dieser Arbeit danken. Vor allem auch für die unzähligen Unternehmungen die stets einen Ausgleich zum Alltag darstellen.

Insbesondere danke ich **Katharina Becker**, die mich in den letzten Jahren immer unterstützt hat.

Zuletzt möchte ich mich bei meinen **Eltern** und meiner **Familie** bedanken, die mir zu jeder Zeit zur Seite standen und mich nach allen Kräften unterstützt haben.

In dieser Arbeit werden druckbare organische Tandem-Leuchtdioden für eine künftige kostengünstige, langzeitstabile und effiziente Erzeugung von Weißlicht realisiert und charakterisiert. Schlüssel zur Herstellung des Multischicht-Systems sind Ladungsträger-Injektionsschichten basierend auf den Metalloxiden WO_3 , MoO_3 , V_2O_5 und modifiziertem ZnO , die mittels metallorganischen Präkursoren appliziert werden. Die gleiche Technologie ermöglicht darüber hinaus die Herstellung von Leuchtdioden mit invertierter Architektur und transparenten Leuchtdioden.

ISBN 978-3-7315-0327-9



>