

Exzitonen-Dynamik in flüssigprozessierten organischen Leuchtdioden

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTOR-INGENIEURS

von der KIT-Fakultät für
Elektrotechnik und Informationstechnik
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

Dissertation

von

M.Sc. Lorenz Graf von Reventlow
geb. in Koblenz

Tag der mündlichen Prüfung:

04.10.2021

Hauptreferent:

Apl. Prof. Dr. Alexander Colsmann

Korreferent:

Apl. Prof. Dr. Wolfgang Wenzel



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung -
Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International Lizenz (CC BY-SA 4.0):
<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.de>

Kurzfassung

Organische Leuchtdioden (OLEDs) als homogene Flächenstrahler versprechen eine angenehme blendfreie Beleuchtung. Allerdings sind sie aktuell in der Allgemeinbeleuchtung kaum zu finden. Der Grund dafür sind die hohen Herstellungskosten. Um einen flächendeckenden Markteintritt zu ermöglichen, müssten die Kosten deutlich gesenkt werden. Das ist potentiell durch Flüssigprozessierung statt der gängigen Vakuumprozessierung realisierbar. Zusätzlich könnte eine Vereinfachung der Bauteil-Architekturen die Produktionszeit und damit wiederum die Kosten reduzieren. Weil ein hoher Anteil an fehlerfreien Produkten ebenfalls notwendig ist, müssen die OLED-Architekturen tolerant gegenüber herstellungsbedingten Ungenauigkeiten sein.

In dieser Arbeit werden neue organische Emitter-Moleküle auf verschiedenen Ebenen untersucht. Das Ziel ist es, von der Struktur der Moleküle auf ausgewählte Eigenschaften der daraus bestehenden OLEDs zu schließen. Dafür ist es essentiell, die Funktionsweise der OLEDs zu untersuchen und zu verstehen.

Akzeptor-Substitutionen von Molekülen mit thermisch aktivierter verzögerter Fluoreszenz (TADF) führen zu einer Blauverschiebung des Emissionsspektrums. Durch zeit- und temperaturabhängige Photolumineszenz-Spektroskopie kann nachgewiesen werden, dass die TADF-Eigenschaften erhalten bleiben. OLEDs aus einem modifizierten türkisen Emitter erreichen eine vergleichbare externe Quanteneffizienz (16 %) wie die grün emittierende Referenz.

Das Mischen mehrerer Emitter in einer Schicht stellt die einfachste Herstellungsmethode für weiße OLEDs dar. Jedoch ist die Farbe dieser OLEDs, welche typischerweise auf niedermolekularen Verbindungen basieren, sehr anfällig gegenüber Konzentrationsschwankungen der Emitter. Der Grund dafür liegt in einem effizienten Energietransfer von blauen auf rote Emitter. Um ein ausgeglichenes weißes Spektrum zu erhalten, muss die Konzentration des roten Emitters extrem gering gehalten werden. In dieser Arbeit wurden Dendrimer-Emitter verwendet. Bei diesen behindern die Dendrons den Energietransfer, sodass die Konzentration des roten Emitters um mehr als eine Größenordnung erhöht werden kann. Diese Vorgehensweise macht die Farbe der OLEDs sehr stabil gegenüber Konzentrationsschwankungen. Durch zeitaufgelöste Elektrolumineszenz an den OLEDs lassen sich die Exzitonen-Generation und der Energietransfer nachweisen. Das ermöglicht ein detailliertes Verständnis des Funktionsprinzips der OLEDs auf molekularer Ebene.

Weil die meisten Moleküle im Feststoff schlechte Emissionseigenschaften aufweisen, werden sie bei der Herstellung einer OLED in eine Matrix eingebettet, welche die Moleküle auf Abstand hält. Es wäre von Vorteil, Emitter zu entwickeln, die keine Matrix benötigen, da dies eine weitere Vereinfachung der Herstellung darstellt. Durch den Vergleich zweier für diesen Zweck entwickelter blauer Dendrimere zeigt sich, dass eine bessere Abschirmung der emittierenden Kerne nicht nur zu einer höheren Effizienz, sondern auch zu einer höheren Lebensdauer der Matrix-freien OLEDs führt. Die Ergebnisse stationärer und zeitabhängiger Spektroskopie führen zu der Erkenntnis, dass die Dendrimere durch Exzitonen-induzierte Aggregation degradieren. Eine höhere strahlende Rekombination des Emitters reduziert deshalb die Degradation der OLEDs.

Inhaltsverzeichnis

Publikationen	vii
Betreute wissenschaftliche Arbeiten	ix
1 Einleitung	1
2 Organische Halbleiter	5
2.1 Molekül-Orbitale	5
2.2 Photophysikalische Eigenschaften	7
2.2.1 Vibronische Zustände	7
2.2.2 Exzitonen – gebundene Elektron-Loch-Paare	9
2.2.3 Singulett- und Triplett-Exzitonen	10
2.2.4 Phosphoreszenz	11
2.2.5 Thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz	16
2.2.6 Exzitonen-Transfer	20
2.3 Ladungstransport	22
3 Organische Leuchtdioden	25
3.1 Geschichte	25
3.2 Funktionsweise	27
3.2.1 Grundlegender Aufbau	27
3.2.2 Injektion von Ladungsträgern	29
3.2.3 Auskopplung von Licht	32
3.3 Materialien	35
3.3.1 Elektroden	35
3.3.2 Organische Halbleiter	35
3.4 Herstellung	37
3.4.1 Rotationsbeschichtung	37
3.4.2 Physikalische Gasphasenabscheidung	38
3.4.3 OLED-Herstellung im Labormaßstab	40

4 Messtechnik	43
4.1 Messunsicherheit	43
4.2 Lumineszenz-Spektroskopie	44
4.2.1 Photolumineszenz-Quantenausbeute	45
4.2.2 Transiente Photolumineszenz	47
4.2.3 Transiente Elektrolumineszenz	48
4.2.4 Temperaturabhängige Lumineszenz	49
4.3 Photoelektronen-Spektroskopie an Luft und zyklische Voltammetrie	49
4.4 Photometrie – Messung von Licht	50
4.4.1 Wahrnehmung und Farbeindruck des Auges	50
4.4.2 Lichttechnische Größen	54
4.4.3 Optoelektronische Kenngrößen einer organischen Leuchtdiode	55
5 Entwicklung und Aufbau eines Messplatzes zur Charakterisierung von organischen Leuchtdioden	59
5.1 Komponenten des Messsystems	59
5.2 Korrektur der spektralen Fehlanpassung und der Selbstabsorption	60
5.3 Einflüsse der Korrekturen auf die Messunsicherheit	64
5.4 Kalibrierung und Messunsicherheit des Systems	67
6 Moleküle mit thermisch aktivierter verzögerter Fluoreszenz	71
6.1 Blauverschiebung der Emissionsfarbe durch Akzeptor-Modifikationen	71
6.2 Untersuchung der thermisch aktivierten verzögerten Fluoreszenz	73
6.2.1 Dichtefunktionaltheorie-Berechnungen	73
6.2.2 Experimenteller Nachweis der thermisch aktivierten verzögerten Fluoreszenz	74
6.2.3 Einfluss der Substitutionen auf die nicht-strahlende Rekombination	78
6.2.4 Auswirkungen von lokalen und Ladungstransfer-Exzitonen auf die Photolumineszenz	79
6.3 Organische Leuchtdioden basierend auf thermisch aktivierter verzögerter Fluoreszenz	81
6.4 Zusammenfassung	85
7 Phosphoreszierende Iridium(III)-Dendrimere	87
7.1 Exzitonen-Dynamik in weißen organischen Dendrimer-Leuchtdioden	87
7.1.1 Weiße organische Dendrimer-Leuchtdioden	89
7.1.2 Energietransfer von SD-blue nach D-red	93

7.1.3	Spannungsabhängige Farbverschiebung	97
7.1.4	Weiß organische Dendrimer-Leuchtdioden mit guter Farbwiedergabe .	101
7.1.5	Zusammenfassung	102
7.2	Degradationsmechanismen in blauen Matrix-freien organischen Dendrimer- Leuchtdioden	104
7.2.1	Design und photophysikalische Charakterisierung blauer Dendrimer- Emitter	104
7.2.2	Matrix-freie organische Leuchtdioden	106
7.2.3	Einfluss der molekularen Abschirmung auf die Lebensdauer der organi- schen Leuchtdioden	108
7.2.4	Exzitonen-induzierte monomolekulare Degradation	111
7.2.5	Degradation von reinen Filmen durch UV-Bestrahlung	113
7.2.6	Rote Elektromer-Emission in degradierten organischen Leuchtdioden .	115
7.2.7	Ursachen einer möglichen Aggregation	118
7.2.8	Zusammenfassung	119
8	Zusammenfassung und Ausblick	121
A	Abkürzungsverzeichnis	123
B	Experimentbeschreibungen	127

Publikationen

Veröffentlichungen in referierten Fachjournalen

- S. Müller, F. Manger, L. Graf von Reventlow, A. Colsmann, H. A. Wagenknecht. *Molecular Chromophore-DNA Architectures With Fullerenes: Optical Properties and Solar Cells*, *Frontiers in Chemistry* **2021**, *9*, 645006.
- M. Jakoby, S. Heidrich, L. Graf von Reventlow, C. Degitz, S. M. Suresh, E. Zysman-Colman, W. Wenzel, B. S. Rychards, I. A. Howard. *Method for Accurate Experimental Determination of Singlet and Triplet Exciton Diffusion Between Thermally Activated Delayed Fluorescence Molecules*, *Chemical Science* **2021**, *12*, 1121-1125.
- K. Kutonova, B. Ebenhoch, L. Graf von Reventlow, S. Heißler, L. Rothmann, S. Bräse, A. Colsmann, *Thiol-yne Crosslinked Triarylamine Hole Transport Layers for Solution-Processable Organic Light-Emitting Diodes*, *Journal of Materials Chemistry C* **2020**, *8*, 16498-16505.
- L. Graf von Reventlow, W. Jiang, D. M. Stoltzfus, S. M. Russell, P. L. Burn, A. Colsmann, *White Dendrimer Organic Light Emitting Diodes: Exciton Formation and Transfer*, *Advanced Optical Materials* **2020**, *8*, 2001289.
- F. Hundemer, L. Graf von Reventlow, C. Leonhardt, M. Polamo, M. Nieger, S. M. Seifermann, A. Colsmann, S. Bräse, *Acceptor Derivatization of the 4CzIPN TADF System: Color Tuning and Introduction of Functional Groups*, *ChemistryOpen* **2019**, *8*, 1413-1420.
- gleicher Beitrag der ersten beiden Autoren -
- L. Graf von Reventlow, M. Koodalingam, C. Siebert, P. Marlow, P. L. Burn, A. Colsmann, E. Puttock. *Influence of Molecular Spacing on the Stability and Efficiency of Host-Free Sky-Blue Dendrimer Organic Light Emitting Diodes*, in Vorbereitung
- B. Ebenhoch, P. Friederich, L. Graf von Reventlow, A. Tangemann, M. Rahman Khan, S. Petrick, N. Jung, U. Lemmer, W. Wenzel, A. Colsmann. *Multiscale Prediction of the Electron Mobility and the Effects of Electrostatic Disorder and Charge Carrier Trapping*, in Vorbereitung

Vorträge auf internationalen Konferenzen

- L. Graf von Reventlow, M. Bremer, B. Ebenhoch, M. Gerken, T. Schmidt, A. Colsmann. *An Add-On Organic Green-to-Blue Photon-Upconversion Layer for Organic Light Emitting Diodes*, MRS Spring Meeting & Exhibit **2018**, Phoenix, USA.

Vorträge auf Workshops und Fachtagungen

- L. Graf von Reventlow. *Photonenkonversion mit effizienten organischen Leuchtdioden (OLEDs)*, 6. Jahrestagung KIT-Zentrum Energie **2017**, Karlsruhe, Deutschland.
- L. Graf von Reventlow. *Effiziente vakuumprozessierte OLEDs für photochemische Lichtaufkonversion*, Jahreshauptversammlung der Hochschulgemeinschaft für Lichttechnik am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) e.V. **2018**, Karlsruhe, Deutschland.

Posterpräsentationen auf Workshops und Fachtagungen

- L. Graf von Reventlow, M. Bremer, B. Ebenhoch, M. Gerken, T. Schmidt, A. Colsmann. *An Add-On Organic Green-to-Blue Photon-Upconversion Layer for Organic Light Emitting Diodes*, Jahrestagung Helmholtz-Programm Science and Technology of Nanosystems (STN) **2018**, Karlsruhe, Deutschland.
- L. Graf von Reventlow, M. Bremer, B. Ebenhoch, M. Gerken, T. Schmidt, A. Colsmann. *An Add-On Organic Green-to-Blue Photon-Upconversion Layer for Organic Light Emitting Diodes*, 7. Jahrestagung KIT-Zentrum Energie **2018**, Karlsruhe, Deutschland.

Betreute wissenschaftliche Arbeiten

Abschlussarbeiten

- Christoph Wilhelm. *Effizienz Roll-Off in flüssigprozessierten Dendrimer-OLEDs*, Bachelorarbeit in Elektro- und Informationstechnik, 2019.
- Christian Siebert. *Degradationsmechanismen in blauen Dendrimer-OLEDs*, Bachelorarbeit in Elektro- und Informationstechnik, 2020.
- Andreas Tangemann. *Orientierung des Übergangsdipolmoments in flüssigprozessierten Dendrimer-Emittern für OLEDs*, Masterarbeit in Elektro- und Informationstechnik, 2021.

Arbeiten von studentischen Hilfwissenschaftlern

- Simon Petrick. *Herstellung von Bauelementarchitekturen zur Vermessung der Elektronenmobilität in organischen Halbleitern*, September 2018 - Dezember 2019.
- Andreas Tangemann. *Untersuchung der Elektronenmobilität von organischen Halbleitern*, Dezember 2018 - Januar 2020.
- Lukas Jaeger. *Strukturierung von ITO-Substraten für organische Bauelemente*, April 2019 - Dezember 2019.
- Dominik Lorenz. *Herstellung von phosphoreszierenden und TADF-OLEDs*, Juli 2019 - September 2019.

1 Einleitung

Organische Leuchtdioden (OLEDs) haben sich in den letzten Jahren zur dominierenden Technologie in mobilen Displays entwickelt. Seit 2019 besitzen OLED-Displays einen höheren Marktanteil im mobilen Segment als Flüssigkristall-Displays (engl. *liquid crystal display*, LCD) [1]. Die Displays sind größtenteils in Smartphones, aber auch in Smartwatches oder ersten Virtual-Reality-Anwendungen verbaut.

In der Allgemeinbeleuchtung versprechen OLEDs großflächige Beleuchtung mit geringem Blendverhalten. Außerdem lassen sich OLEDs auf mechanisch flexiblen Plastikfolien abscheiden, was viele verschiedene Formen ermöglicht [2].

Allerdings haben OLEDs in der Allgemeinbeleuchtung bislang nur ein Nischendasein. Die wahrscheinlich größte Hürde für eine Markteinführung stellen die hohen Herstellungskosten dar. Tabelle 1.1 zeigt die Herstellungskosten pro Quadratmeter für das Jahr 2019. Diese lagen 2019

Tabelle 1.1: Kosten pro Quadratmeter OLED-Element im Jahr 2019 und Kostenprognose bis 2035, welche erreicht werden muss, um einen erfolgreichen Markteintritt zu ermöglichen. Tabelle aus [3].

	2019	2022	2025	2035
Substratfläche (m ²)	0,2	0,2	1,2	2,7
Investitionskosten (Mio \$)	50	75	200	400
Herstellungszeit (min)	3	1,5	1	0,5
Kapazität (m ² /Jahr)	25	60	500	2400
Abschreibung (\$/m ²)	400	250	80	35
Organische Materialien (\$/m ²)	200	150	80	35
Anorganische Materialien (\$/m ²)	600	450	200	100
Personal (\$/m ²)	100	80	15	5
Andere Fixkosten (\$/m ²)	50	40	10	5
Gesamt (ohne Ausbeute) (\$/m ²)	1350	970	385	180
Ausbeute fehlerfreies Produkt (%)	70	75	80	90
Gesamtkosten (\$/m ²)	1930	1300	480	200

bei ca. 1700 € (1930 \$) pro Quadratmeter. Die relevanten Kosten für Lampen wird in €/klm angegeben, also dem Preis pro Lichtstrom. Bei einem OLED-Leuchtmittel ergeben sich daraus Herstellungskosten von über 50 €/klm [3]. Entsprechend wird eine OLED-Kachel inklusive Vorschaltgerät mit einem Lichtstrom von 300 lm aktuell für fast 200 € angeboten [4]. Zum Vergleich ist eine LED-Retrofit-Lampe mit ähnlichem Lichtstrom für weniger als 2 € erhältlich, also nur einem Hundertstel des Preises. Durch diese hohen Kosten werden OLEDs bislang nur im Ausnahmefall in Leuchten eingesetzt [5].

Zusätzlich zur Aufschlüsselung der Gesamtkosten ist in Tabelle 1.1 eine Kosten-Prognose bis 2035 angegeben, welche erreicht werden sollte, um OLEDs in der Allgemeinbeleuchtung konkurrenzfähig zu anorganischen LEDs zu machen. Dabei wird von der gängigen Herstellungsmethode der OLEDs sowohl für Displays als auch für die Allgemeinbeleuchtung ausgegangen [3], dem thermischen Verdampfen der Materialien im Vakuum [6]. Allerdings sind erste Displays, welche mit Tintenstrahldruckern hergestellt werden, bereits in Kleinserien auf dem Markt verfügbar [7]. Durch Flüssigprozessierung wird eine Reduktion der Herstellungskosten erwartet, was im Falle einer Massenproduktion zu einer schnellen Kostensenkung pro Stück führen wird [8]. Betrachtet man die Zusammensetzung der Herstellungskosten der OLEDs für die Allgemeinbeleuchtung in Tabelle 1.1, so fällt auf, dass 37 % der Kosten, ohne Berücksichtigung der Ausbeute, auf Personalkosten und Abschreibungen der Produktionsmaschinen zurückzuführen sind. Nur 15 % entfallen auf die organischen Halbleiter. Die restlichen Kosten verteilen sich auf Beschaffung der anorganischen Materialien, also Substrate, Verkapselungen und Elektroden. Eine Prozessoptimierung der Herstellung wird also zu einer großen Verringerung der Herstellungskosten führen.

Aus diesem Grund wird seit vielen Jahren intensiv die Flüssigprozessierung von OLEDs erforscht. Dabei kann man die Forschung grob in zwei Gebiete einteilen. Im ersten Gebiet werden neue organische Halbleiter entwickelt, welche ausreichend löslich sind, um aus der Flüssigphase abgeschieden zu werden [9–11]. Das zweite Gebiet befasst sich mit der Optimierung der OLED-Schichtstapel [12–15]. Diese ist durch die Flüssigprozessierung deutlich anspruchsvoller als im Fall vakuumprozessierter OLEDs. Bei diesen lassen sich beliebig viele Schichten problemlos aufeinander abscheiden. Es ist für das Funktionieren der OLEDs essentiell, dass bereits abgeschiedene Schichten nicht durch die Prozessierung der nachfolgenden Schichten wieder aufgelöst werden. Nur wenige Arbeiten in der Literatur befassen sich mit der grundlegenden Funktionsweise von flüssigprozessierten organischen Leuchtdioden. Selbst gleiche Materialien zeigen mitunter sehr verschiedene Eigenschaften, je nachdem, ob sie durch Vakuum- oder Flüssigprozessierung hergestellt wurden [16]. Das Verständnis der Funktionsweise von flüssigprozessierten OLEDs zu verbessern macht den Kern dieser Arbeit aus.

Um OLEDs für die Allgemeinbeleuchtung marktfähig zu machen, müssen also die Herstellungskosten reduziert werden. Das ist durch einfachere und vor allem fehlertolerante OLED-Architekturen möglich. Die Ausbeute, also der Anteil fehlerfreier Produkte, in der Herstellung ist der zentrale Faktor. In dieser Arbeit werden neue Emittoren für OLEDs untersucht, welche aufgrund ihrer Eigenschaften eine einfache OLED-Architektur ermöglichen. Durch spektroskopische Vermessung der OLEDs wird gezeigt, wie die Moleküle in der Emissionsschicht miteinander interagieren und welchen Einfluss das auf die Effizienz, die Lebensdauer oder die Farbe der OLEDs hat. Dabei ist es das Ziel, aus der Struktur der verwendeten Moleküle die Eigenschaften der OLEDs abzuleiten. Diese Struktur-Eigenschaftsbeziehungen sollen damit den Entwurf neuer organischer Halbleiter ermöglichen, die zu hochwertigeren OLEDs führen.

Der Hauptteil der Arbeit beginnt in Kapitel 2 mit der Darstellung der Grundlagen organischer Halbleiter von der Molekülebene bis zu einer Schicht aus vielen Molekülen. Das dort vermittelte Wissen ermöglicht in Kapitel 3 einen Überblick über die Geschichte von OLEDs, deren grundlegenden Aufbau, die Funktionsweise sowie deren Herstellung im Labor. In Kapitel 4 wird die angewendete Messtechnik vorgestellt.

In dieser Arbeit wird ein Messplatz konzipiert, um die Effizienz, die Farbe und die Lebensdauer von OLEDs zu bestimmen. In Kapitel 5 wird der Aufbau beschrieben, der eine geringe Messunsicherheit sicherstellen soll und zu den aktuellen DIN-Normen konform ist.

Kapitel 6 beschäftigt sich mit ausgewählten Molekülen, die thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (TADF) zeigen. Hier wird untersucht, welche Auswirkungen chemische Modifikationen auf die Emissionsfarbe, den TADF-Mechanismus und die nicht-strahlende Rekombination haben. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse dienen dem Ziel, effiziente blaue OLEDs herzustellen.

Um eine Vereinfachung der OLED-Architektur zu erreichen, werden in Kapitel 7 phosphoreszierende Dendrimere als Emittoren verwendet. Mischsystem-OLEDs, bei denen verschiedenfarbige Emittoren in einer Emissionsschicht gemischt sind, versprechen eine einfachere Herstellung als beispielsweise Tandem-OLEDs. Bei gängigen niedermolekularen Emittoren führen geringe Schwankungen der Emittoren-Konzentrationen jedoch zu einer starken Farbverschiebung [17]. In einer weißen OLED soll ein ineffizienter Energieübertrag zwischen einem blau- und einem rot-emittierenden Dendrimer hohe Konzentrationen des roten Emitters ermöglichen. Dadurch wird eine hohe Toleranz der Farbe gegenüber Konzentrationsschwankungen erwartet. Die beteiligten Prozesse auf Ladungsträger/Exzitonen-Ebene werden spektroskopisch direkt an den OLEDs nachgewiesen, wie in Kapitel 7.1 dargelegt wird.

In Kapitel 7.2 werden speziell entwickelte blaue Dendrimere untersucht, die als reine Emissionsschicht ohne Matrix in OLEDs implementiert werden. Diese Vorgehensweise verspricht eine weitere Vereinfachung der OLED-Architektur. Hier wird der Einfluss der molekularen

Abschirmung der emittierenden Molekülkerne auf die Effizienz und die Lebensdauer von blauen OLEDs untersucht.

2 Organische Halbleiter

In diesem Kapitel werden die Grundlagen von organischen Halbleitern vom Orbital bis zum Ladungstransport in einer Schicht dargelegt. Nach der Einführung der Molekülorbitale werden die vibronischen und elektronischen Zustände sowie deren Auswirkung auf die Emission und die Absorption erklärt. Im Anschluss an diese Eigenschaften einzelner isolierter Moleküle folgen Prozesse, die durch eine Interaktion von Molekülen stattfinden. Dazu gehört der Exzitonentransfer und abschließend der Ladungstransport in einer Schicht.

2.1 Molekül-Orbitale

Der Begriff „organische Halbleiter“ stammt aus der Zuordnung der verwendeten Moleküle zur organischen Chemie, welche auch als Kohlenstoff-Chemie bezeichnet wird. Daher ist der zentrale Baustein der Halbleiter das Element Kohlenstoff. Anhand eines einfachen Kohlenstoffbasierten Moleküls lassen sich die grundlegenden Eigenschaften der organischen Halbleiter auf molekularer Ebene erklären. Elementarer Kohlenstoff würde nach der Orbitaltheorie im Grundzustand sechs Elektronen haben, welche sich in den Orbitalen $1s$, $2s$, $2p_x$ und $2p_y$ befinden. Dabei wären die beiden s -Orbitale mit jeweils zwei Elektronen voll besetzt und die p -Orbitale mit jeweils einem Elektron. In diesem ungebundenen elementaren Grundzustand kommt Kohlenstoff jedoch in der Regel nicht vor. Da ein gebundenes Kohlenstoffatom energetisch günstiger ist, entstehen Hybrid-Orbitale mit denen der Kohlenstoff insgesamt vier Bindungen eingehen kann. Abhängig von den Bindungspartnern überlappen sich die Wellenfunktionen der Elektronen aus dem $2s$ - und den $2p$ -Orbitalen und bilden drei mögliche Hybrid-Orbitale. Je nachdem, wie viele Orbitale und Bindungspartner beteiligt sind, bildet sich ein sp^3 -, ein sp^2 - oder ein sp -Orbital aus. Anhand der Moleküle Ethan, Ethen und Ethin lässt sich das sehr gut verdeutlichen. Deren chemische Strukturformeln und Orbitale sind in Abbildung 2.1 dargestellt. Überlappen sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Elektronen aus dem $2s$ - und allen $2p$ -Orbitalen, so kann der Kohlenstoff mit den entstehenden vier sp^3 -Orbitalen jeweils eine Bindung eingehen. Der einfachste Fall ist hierbei das Molekül Ethan (Abb. 2.1a). Neben der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung führen die restlichen drei sp^3 -Orbitale zu einer kovalenten Bindung mit jeweils einem Wasserstoffatom. Durch die Hybridisierung zweier $2p$ -Orbitale (sp^2) entsteht eine sogenannte Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen (Ethen, Abb. 2.1b). Zusätzlich zur σ -Bindung

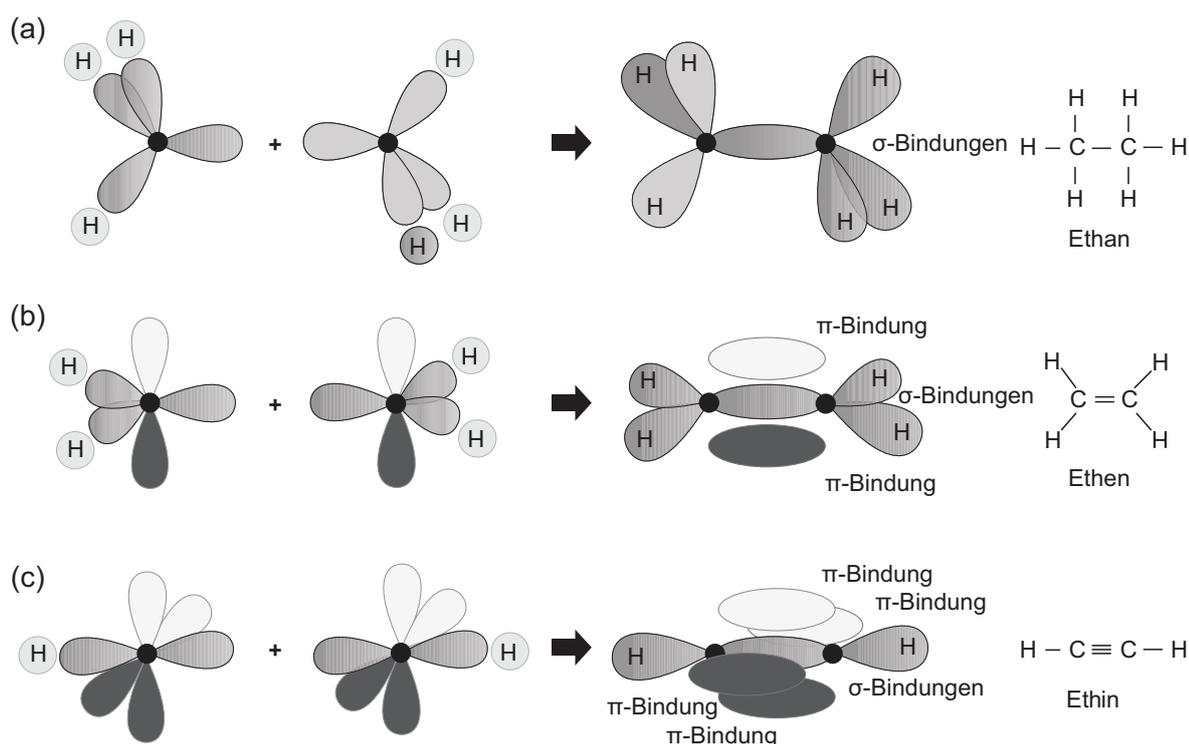


Abbildung 2.1: (a) sp³-Hybridisierung bei der Bildung des Moleküls Ethan. Es bilden sich nur σ-Bindungen aus. (b) Durch sp²-Hybridisierung entstehen zusätzlich π-Orbitale zwischen den Kohlenstoffatomen. (c) Eine Mischung der 2s- und p_x-Orbitale führt zu einem sp-Hybrid-Orbital und einer Dreifach-Bindung der sp-, p_z- und p_y-Orbitale zwischen den Kohlenstoff-Atomen in Ethin. Gesamte Abbildung genehmigt von John Wiley & Sons nach [18].

der sp²-Orbitale wie in Ethan entstehen durch die p_z-Orbitale, welche senkrecht zur Ebene der sp²-Orbitale stehen, zwei sogenannte π-Bindungen. Die σ-Bindungen sind in grau dargestellt und die π-Bindungen in weiß oder schwarz. Im Falle einer sp-Bindung entsteht eine Dreifach-Bindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen. Hier bilden sich die π-Bindungen aus den p_z- und p_y-Orbitalen (Ethin, Abb. 2.1c). Sind mehrere Kohlenstoffatome sowohl über σ- als auch π-Bindungen miteinander verbunden, so spricht man von einem konjugierten Molekül. Graphisch werden diese Moleküle mit alternierenden Einfach- und Doppelbindungen dargestellt. Die π-Orbitale erstrecken sich hierbei über die gesamte Konjugation und führen daher zu delokalisierten Elektronen. Dadurch kann ein Ladungstransport stattfinden. Die Ausbildung von großen π-Orbitalen ist also der Grund, warum organische Moleküle halbleitende Eigenschaften aufweisen können. [18]

Zur Berechnung neu ausgebildeter Molekülorbitale kann die Schrödingergleichung durch eine Linearkombination bekannter atomarer Wellenfunktionen (engl. *linear combination of atomic orbitals*, LCAO) gelöst werden. Die Lösung liefert einen Satz von Molekülorbitalen und deren Bindungsenergien. Mit dem LCAO-Ansatz ergeben sich sowohl konstruktive, als auch destruktive

Interferenzen der Wellenfunktionen der beteiligten Elektronen. Die konstruktiven Interferenzen geben die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Elektronen im Grundzustand des Moleküls an. Die π -Bindungen haben hierbei eine geringere Bindungsenergie als die σ -Bindungen, da die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Elektronen weiter vom Atomkern entfernt sind, was zu einer geringeren Coulomb-Interaktion führt. Entsprechend ist das höchste besetzte Molekülorbital (engl. *highest occupied molecular orbital*, HOMO) ein π -Orbital. Die destruktiven Interferenzen der Wellenfunktionen ergeben die angeregten Zustände des Moleküls und werden als antibindende Orbitale π^* und σ^* bezeichnet. Da das σ -Orbital, wie bereits erwähnt, stark bindet, wird viel Energie benötigt, um das Elektron in das σ^* -Orbital zu bringen. Das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (engl. *lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO) ist daher das π^* -Orbital. Elektronische Übergänge in ein Orbital mit stark abweichender Aufenthaltswahrscheinlichkeit sind durch die geringe Überlappung der Wellenfunktionen nicht effizient, sodass ein σ - π^* -Übergang eine geringe Wahrscheinlichkeit hat. [18]

2.2 Photophysikalische Eigenschaften

Gemäß dem Konzept von HOMO und LUMO wäre zu erwarten, dass optische Übergänge in einem organischen Halbleiter in beide Richtungen mit der gleichen Energie stattfinden. Dies würde bedeuten, dass ein absorbiertes Photon, mit der Energie E_G der Energielücke zwischen HOMO und LUMO, wieder mit der gleichen Energie E_G emittiert wird. Das ist in der Realität allerdings meistens nicht der Fall, da unterschiedliche Prozesse dazu führen, dass das emittierte Photon eine geringere Energie aufweist.

2.2.1 Vibronische Zustände

Ein Molekül bildet bei Temperaturen über 0 K verschiedene Vibrationsschwingungen entsprechend der thermischen Energie aus. Diese können je nach Molekül unterschiedlich komplex sein. Einfache Vibrationsmoden sind Dehnungen der Bindungslänge zwischen Atomen, Pendelbewegungen oder Rotationen von Molekülgruppen. Die Vibrationsmoden überlagern die elektronischen Übergänge von beispielsweise π nach π^* und zurück. Nach der Born-Oppenheimer-Approximation können die energetischen Übergänge in elektronische und vibronische Wellenfunktionen getrennt werden [19]. Das lässt sich für den Fall eines zweiatomigen Moleküls in der Abbildung 2.2 darstellen, in der auf der y-Achse die Energie aufgetragen ist und auf der x-Achse der Abstand der beiden Atomkerne. Die einzige mögliche Schwingung ist hier eine oszillierende Dehnung. In der unteren Potentialkurve befindet sich das Molekül im elektronischen Grundzustand. Die möglichen diskreten Schwingungszustände, also die nullte Mode und ihre höheren Ordnungen, sind entsprechend ihrer Energie in der Potentialkurve aufgetragen. Schematisch

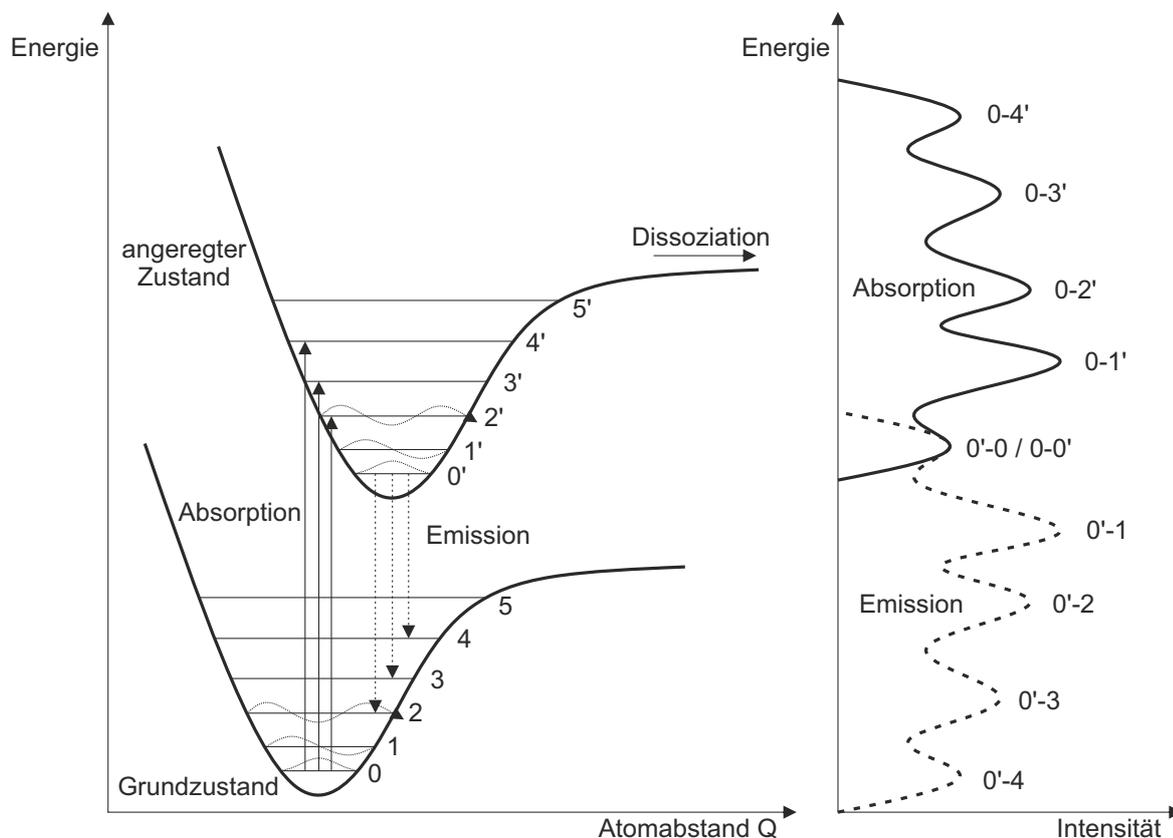


Abbildung 2.2: Franck-Condon-Prinzip für elektronische Übergänge in einem Molekül aus zwei Atomen. Die Potentialkurven stellen die möglichen Schwingungsmoden im elektronischen Grundzustand und im angeregten Zustand dar. Da elektronische Übergänge schneller als die Molekülschwingungen sind, finden Übergänge nur senkrecht statt. Die daraus resultierende Emission und Absorption ist schematisch dargestellt. Die Emission findet bei niedrigeren Energien statt als die Absorption. Abbildung in Anlehnung an [20] und [21] (genehmigt von John Wiley & Sons).

sind die Grundmode sowie die ersten beiden Oberschwingungen eingezeichnet. Im angeregten elektronischen Zustand wirkt durch die neue Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons eine andere Kraft auf die Atomkerne, sodass die Schwingungszustände hier beeinflusst werden. Da sich das Elektron im angeregten Zustand in einem antibindenden Orbital befindet, sinkt die Stärke der Bindung und der Abstand zwischen den beiden Atomen wird größer. Deshalb ist die Potentialkurve im angeregten Zustand nach rechts verschoben. Im elektronischen Grundzustand befindet sich das Molekül in der Regel auch in dem vibronischen Grundzustand, da höhere Ordnungen schnell gedämpft werden. Weil elektronische Übergänge um ein Vielfaches schneller vonstatten gehen als Molekülschwingungen, ändert sich der Abstand der schweren Atomkerne während des elektronischen Übergangs nicht. Deshalb sind Übergänge nur senkrecht möglich. Diese Näherung wird Franck-Condon-Prinzip genannt und wurde ursprünglich angewendet, um

die Dissoziation von Molekülen zu beschreiben. Für die Absorption führt das zu definierten Übergängen (0-1', 0-2', etc.). Ist die Energie des absorbierten Photons größer als in diesem Beispiel des Übergangs 0-5', so bricht die Bindung auf. Für geringere Photonenenergien relaxiert das Molekül über eine Konvektion oder thermische Strahlung in den vibronischen Grundzustand, was schneller vonstatten geht als die Emission eines sichtbaren Photons. Also wird die Emission aus dem 0'-ten Schwingungszustand stattfinden. [20, 22]

Das Franck-Condon-Prinzip führt dazu, dass die Emission eines idealen zweiatomigen Moleküls der gespiegelten Absorption am 0-0'-Übergang entspricht. Diese Rotverschiebung der Emission wird als Stokes-Verschiebung bezeichnet. [23] Für eine LED-Anwendung ist die Rotverschiebung von großer Wichtigkeit. Wäre die Energie der Emission nicht geringer, so könnte ein emittiertes Photon direkt wieder absorbiert werden. Das würde die Effizienz deutlich reduzieren.

2.2.2 Exzitonen – gebundene Elektron-Loch-Paare

Durch die Absorption eines Photons geht ein Elektron vom π - ins π^* -Orbital eines Moleküls über. Aufgrund der geringen Distanz r_0 wirkt eine starke Coulomb-Anziehungskraft zwischen dem Elektron und dem Loch mit jeweils der Ladung e , welche in der Bindungsenergie E_C resultiert:

$$E_C = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_0} \quad (2.1)$$

Dieses gebundene Elektron-Loch-Paar wird Exziton genannt. Wie auch in experimentellen Daten ersichtlich, reduziert sich die Exzitonen-Bindungsenergie E_C für größere Moleküle und entsprechend stärkerer Delokalisierung der Ladungsträger in den π -Orbitalen [24]. Die zweite Größe, welche die Exzitonen-Bindungsenergie maßgeblich beeinflusst, ist die relative Permittivität ϵ_r , also vor allem die Polarisierbarkeit des Materials in einem elektrischen Feld. Diese Polarisierbarkeit nimmt ebenfalls mit der Größe der Moleküle und der Elektronendichte zu, da in beiden Fällen die Anziehungskraft zwischen dem Atomkern und den äußeren Elektronen reduziert wird. Entsprechend sind Moleküle mit schweren Atomen, welche eine große Anzahl Valenzelektronen besitzen, stärker polarisierbar. Zusätzlich zeigen polare Moleküle durch den eingebauten Dipol eine höhere Permittivität als unpolare Moleküle. [25]

Anhand dieser Einflüsse ist ersichtlich, warum die Permittivität in anorganischen Halbleitern deutlich höher ist als in organischen Halbleitern. Anorganische Halbleiter besitzen eine hohe Dichte an Valenzelektronen, welche nur sehr schwach mit den Atomkernen interagieren. Daher zeigen sie eine hohe Polarisierbarkeit und entsprechend ein hohes ϵ_r . Eine starke Delokalisierung von Elektron und Loch mit einhergehender geringer Anziehungskraft wird als Wannier-Mott-Exziton bezeichnet und ist vor allem in Kristallen verbreitet [26]. Die Dissoziation in freie

Ladungsträger entsteht in der Regel bereits durch thermische Aktivierung bei Raumtemperatur (26 meV). In organischen Halbleitern sind die Elektronen stark auf einzelnen Molekülen lokalisiert, wodurch die Anziehungskraft zwischen Atomkernen und Elektronen sehr hoch ist. Dadurch ergibt sich eine geringere Permittivität, was in einer hohen Exzitonen-Bindungsenergie resultiert. Diese stark gebundenen Exzitonen werden Frenkel-Exzitonen genannt und besitzen Bindungsenergien von mehreren hundert meV [24, 27, 28]. Diese hohe Exzitonen-Bindungsenergie ist der große Nachteil organischer Solarzellen, bei denen die Exzitonen nicht durch thermische Aktivierung bei Raumtemperatur in freie Ladungsträger dissoziieren können [29]. Daher muss ein hoher Aufwand betrieben werden, um die Exzitonen an der Grenzfläche zweier Materialien in einer Mischschicht zu trennen. Das Gegenteil ist bei organischen Leuchtdioden der Fall. Hier ist eine hohe Exzitonen-Bindungsenergie erwünscht, da elektrisch induzierte Ladungsträger nach der Exzitonen-Bildung nicht wieder dissoziieren sollen. In anorganischen LEDs muss die Exzitonen-Bindungsenergie durch komplizierte Quantentopf-Architekturen erhöht werden, da die Effizienz ansonsten gering ausfallen würde. Ein einzelnes organisches Molekül in einer amorphen Schicht stellt jedoch bereits automatisch einen Quantentopf dar. Das vereinfacht die Herstellung von organischen LEDs deutlich.

2.2.3 Singulett- und Triplett-Exzitonen

Aufgrund der starken Lokalisierung der Elektronen haben die Exzitonen in organischen Halbleitern andere Eigenschaften als in anorganischen. Die quantenmechanische Austauschenergie zwischen dem Elektron und dem Loch ist im organischen Halbleiter sehr hoch, da sich die Wellenfunktionen überlappen. So muss die relative Ausrichtung der Spins zueinander passen. Im anorganischen Halbleiter sind Elektron und Loch kaum gebunden. So können die Spins unabhängig voneinander sein, was in einer Austauschenergie von fast null resultiert. Die Austauschenergie ist ein Maß für die Energiedifferenz zwischen Exzitonen mit verschiedenen Spin-Konfigurationen. [30] Das sind typischerweise Singulett- und Triplett-Exzitonen. Die Austausch-Interaktion hebt die Energie des Singulett-Zustands an und senkt die der Triplett-Zustände ab [31]. Aufgrund der stark delokalisierten Elektronen und entsprechend geringer Überlappung der Wellenfunktionen von Elektron und Loch spielen Singulett- und Triplett-Exzitonen in anorganischen Halbleitern keine Rolle. Für das Verständnis von Emissionsprozessen in organischen Molekülen sind sie allerdings essentiell. Daher wird im Folgenden diskutiert, was Singulett- und Triplett-Exzitonen sind und worin sie sich unterscheiden.

Die elektrischen Wellenfunktionen der beteiligten Elektronen reichen nicht aus, um Exzitonen zu beschreiben. Es muss der Spin der Elektronen mit einbezogen werden. Da der Spin von gepaarten Elektronen in den unteren gefüllten Orbitalen gleich null ist, können für den Gesamt-

Spin des Zustands nur die teilweise besetzten Orbitale betrachtet werden. Für ein Exziton sind das typischerweise ein Elektron im π - und eines im angeregten π^* -Orbital. Sind die Spins der beiden Elektronen zueinander anti-parallel, so ist der Gesamt-Spin null. Für parallele Spins beträgt der Gesamt-Spin eins. Die Spins der einzelnen Elektronen werden typischerweise in Kleinbuchstaben geschrieben und die Gesamt-Spins des Zustands in Großbuchstaben. Elektronen haben Spin $s = 1/2$ und zwei mögliche magnetische Spinzahlen $m_s = \pm 1/2$. Hierbei entspricht $m_s = +1/2$ „Spin aufwärts“ (\uparrow oder α) und $m_s = -1/2$ „Spin abwärts“ (\downarrow oder β), wie es aus der graphischen Darstellung des Pauli-Prinzips und der hundschen Regel bekannt ist. Bei einem System aus zwei Elektronen ergeben sich damit vier mögliche Wellenfunktionen des Spins: [23]

$$\begin{aligned}\Psi &= \alpha_1 \alpha_2 & S &= 1 & M_s &= 1 \\ \Psi &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1 \beta_2 + \beta_1 \alpha_2) & S &= 1 & M_s &= 0 \\ \Psi &= \beta_1 \beta_2 & S &= 1 & M_s &= -1 \\ \Psi &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1 \beta_2 - \beta_1 \alpha_2) & S &= 0 & M_s &= 0\end{aligned}$$

Daraus folgen vier mögliche Zustände. Der Zustand mit Gesamt-Spin $S = 0$ wird Singulett-Zustand (Multiplizität 1) genannt und die Spins der beiden Elektronen stehen anti-parallel zueinander. Die drei möglichen Zustände mit Gesamt-Spin $S = 1$ heißen Triplett-Zustände (Multiplizität 3). In diesen Zuständen stehen die Spins der Elektronen parallel zueinander. Diese drei Triplett-Zustände haben nicht exakt die gleiche Energie, sondern unterscheiden sich durch unterschiedliche Interaktionen der Spins beider Elektronen. Dieser Effekt wird Nullfeldaufspaltung (engl. *zero-field splitting*, ZFS) genannt, da es sich um eine Aufspaltung handelt, welche ohne externes Magnetfeld auftritt. Weil der Grundzustand von Molekülen in der Regel ein Singulett-Zustand ist (O_2 ist hier eine Ausnahme), ergeben sich direkt Implikationen auf die Absorption und Emission dieser Moleküle. Bei den Übergängen des Moleküls vom Grundzustand in einen angeregten Zustand und umgekehrt muss der Spin des Elektrons erhalten bleiben. Aus diesem Grund ist die Anregung eines Moleküls durch Absorption eines Photons theoretisch nur in einen Singulett-Zustand möglich. Gleichermäßen ist die Emission eines Photons durch strahlende Rekombination eines Triplett-Exzitons theoretisch verboten, da hierbei der Spin gedreht werden muss. [23]

2.2.4 Phosphoreszenz

Durch optische Anregung eines Moleküls entstehen aufgrund der Spin-Erhaltung größtenteils Singulett-Exzitonen. Bei elektrischer Anregung ist das nicht der Fall. Hierbei haben injizierte Elektronen keinen ausgerichteten Spin, sodass bei der Bildung eines Exzitons statistisch ein

Viertel Singulett- und drei Viertel Triplett-Exzitonen entstehen würden. Es gibt experimentelle Beispiele, in denen der Singulett-Anteil höher [32] oder niedriger [33] ist. Die interne Quanteneffizienz (IQE) einer OLED beschreibt den Anteil generierter Photonen in der OLED pro injizierter Elektronen. Bei einem Anteil von 25 % Singulett-Exzitonen wäre die maximale IQE einer OLED also auf 25 % begrenzt, da Triplett-Exzitonen nicht strahlend rekombinieren können. Dies ist bei rein fluoreszierenden Emittern auch tatsächlich der Fall. Fluoreszenz bezeichnet den Vorgang der Emission durch die strahlende Rekombination aus einem Singulett-Zustand. Durch Einbringen eines schweren Atoms ist es allerdings möglich, die strahlende Rekombination aus dem Triplett-Zustand zu erreichen. Diese Emission wird aufgrund ihrer längeren Abklingzeit als Phosphoreszenz bezeichnet.

Der Grund für die Phosphoreszenz bei Raumtemperatur ist ein Effekt namens Spin-Bahn-Kopplung (engl. *spin orbit coupling*, SOC). Um die strahlende Rekombination eines Triplett-Exzitons zu verstehen, muss zunächst die Ursache für die SOC erklärt werden. Eine bewegte Ladung in einem Raum erzeugt ein Magnetfeld senkrecht zur Bewegungsrichtung. Deshalb erzeugen Elektronen in nicht-kugelförmigen Orbitalen ein Magnetfeld. In s-Orbitalen ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons kugelförmig um den Atomkern, sodass kein magnetisches Dipolmoment entsteht. Weil jedes Elektron durch seinen Spin auch ein magnetisches Moment aufweist, kann dieses mit dem Magnetfeld, welches durch die Bewegung im Orbital verursacht wird, interagieren. Daher kommt der Name Spin-Bahn-Kopplung. Die SOC führt nun dazu, dass angeregte Zustände in einem Molekül eine unterschiedliche Energie haben. Diese hängt davon ab, wie die magnetischen Dipolmomente des Elektrons und des Orbitals zueinander ausgerichtet sind. Sind der Spin und der Orbital-Drehimpuls parallel zueinander, so ist die Interaktion der Magnetfelder stark. Es entsteht ein höher-energetischer Zustand. Entsprechend sinkt die Energie eines Zustands bei einer anti-parallelen Ausrichtung. [25]

Die SOC führt ebenfalls wie Spin-Spin-Interaktionen dazu, dass die drei möglichen Triplett-Zustände in einem Molekül eine unterschiedliche Energie aufweisen, da die Spin-Ausrichtung variiert. Die SOC verstärkt also die Nullfeldaufspaltung (ZFS). Ein Magnetfeld ist proportional zur Geschwindigkeit der bewegten Ladung, welche in einem Orbital wiederum von der Coulomb-Interaktion und damit der Ladungszahl des Atomkerns abhängt. Entsprechend ist die SOC von der Ladungszahl Z der Atomkerne abhängig (proportional zu Z^4). Sie ist damit deutlich ausgeprägter für Moleküle mit schweren Elementen. [25]

Aus diesem Grund unterscheiden sich die Energien der Triplett-Zustände in Iridium(III)-Komplexen so stark voneinander, dass sie im Emissionsspektrum sichtbar sind. Um zu verstehen, warum eine starke SOC zu einem strahlenden Übergang aus dem Triplett-Zustand führt, muss der Einfluss von der SOC auf die sogenannte Mischung von Singulett- und Triplett-Zuständen betrachtet werden. Für diese Mischung gibt es keine anschauliche Erklärung wie für die ener-

getische Aufspaltung der Triplet-Zustände. Der Grund für einen erlaubten Übergang aus dem angeregten ersten Triplet-Zustand (T_1) in den Singulett-Grundzustand (S_0) ist, dass T_1 bei einer starken SOC kein reiner Triplet-Zustand ist. Die SOC führt dazu, dass sich der Triplet-Zustand mit verschiedenen angeregten Singulett-Zuständen mischt (engl. *mixed states*). Mathematisch wird das durch einen Hamilton-Operator beschrieben. Dieser mischt Zustände mit unterschiedlicher Multiplizität in Abhängigkeit der Spin-Bahn-Konstante. Bei einer starken SOC kann ein Triplet-Zustand mit mindestens einem angeregten Singulett-Zustand gemischt sein. Das führt zu einem erlaubten strahlenden Übergang zwischen T_1 und S_0 . [25, 34]

Da die Spin-Bahn-Konstante maßgeblich von der Ladungszahl der beteiligten Atome in einem Molekül abhängt, also stärker bei schweren Atomen ausgeprägt ist, zeigen organische Übergangsmetall-Komplexe aus Platin oder Iridium starke Phosphoreszenz aus dem Triplet-Zustand [35, 36].

Durch die Mischung von Zuständen beschreibt ein Modell mit einem S_1 und drei T_1 -Zuständen die photophysikalischen Vorgänge in einem metallorganischen Komplex nicht korrekt. Zur Photophysik tragen deutlich mehr Zustände bei. Anhand von Tris(2-phenylpyridin)iridium ($\text{Ir}(\text{ppy})_3$), dem bekanntesten phosphoreszierenden OLED-Emitter, wird im Folgenden die Interaktion verschiedener angeregter Zustände und deren Auswirkungen auf die Emissionsvorgänge erklärt. In Abbildung 2.3a ist die chemische Strukturformel von $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ dargestellt. Das zentrale dreiwertige Iridium besitzt drei identische Phenylpyridin-Liganden und ist damit ein homoleptischer Ir(III)-Komplex. In einem metallorganischen Molekül gibt es verschiedene angeregte Zustände, welche entsprechend ihrer Lokalisierung auf dem Molekül benannt werden. Exzitonen auf den Liganden werden LC (engl. *ligand centered*) genannt und Exzitonen, welche größtenteils auf dem Metallkern sitzen, bezeichnet man als MC (engl. *metal centered*). Die Phosphoreszenz entsteht typischerweise durch Ladungstransfer-Zustände zwischen dem Liganden und dem Metallkern (engl. *metal to ligand charge transfer*, MLCT). Dabei sind die d-Orbitale des Iridium-Kerns und die π - und π^* -Orbitale der Liganden involviert. Jeder dieser Zustände kann sowohl Singulett- als auch Triplet-Charakter haben. Bereits ohne eine Zustands-Mischung ergibt sich eine große Anzahl möglicher Exzitonen auf dem Molekül, selbst wenn höhere Energieniveaus, wie S_2 und T_2 , noch nicht mit einbezogen sind. Ein stark vereinfachtes Zustandsmodell von $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ ist in Abbildung 2.3b dargestellt. Durch die starke SOC wird T_1 in drei energetisch unterschiedliche Triplet-Zustände aufgespalten (I, II und III). Diese sind überwiegend Triplet-MLCT-Zustände ($^3\text{MLCT}$). Durch die SOC und die *configuration interaction* (CI) werden den $^3\text{MLCT}$ -Zuständen weitere Singulett- und Triplet-MLCT-Zustände beigemischt. Die CI beschreibt die Interaktion von mehreren Elektronen im Molekül, beispielsweise Spin-Spin-Interaktionen, die ebenfalls zur Mischung der Zustände beitragen. Im Fall von $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ zeigt der niedrigste Zustand I fast ausschließlich Triplet-Charakteristik, sodass kein strahlender Übergang in den Grundzustand

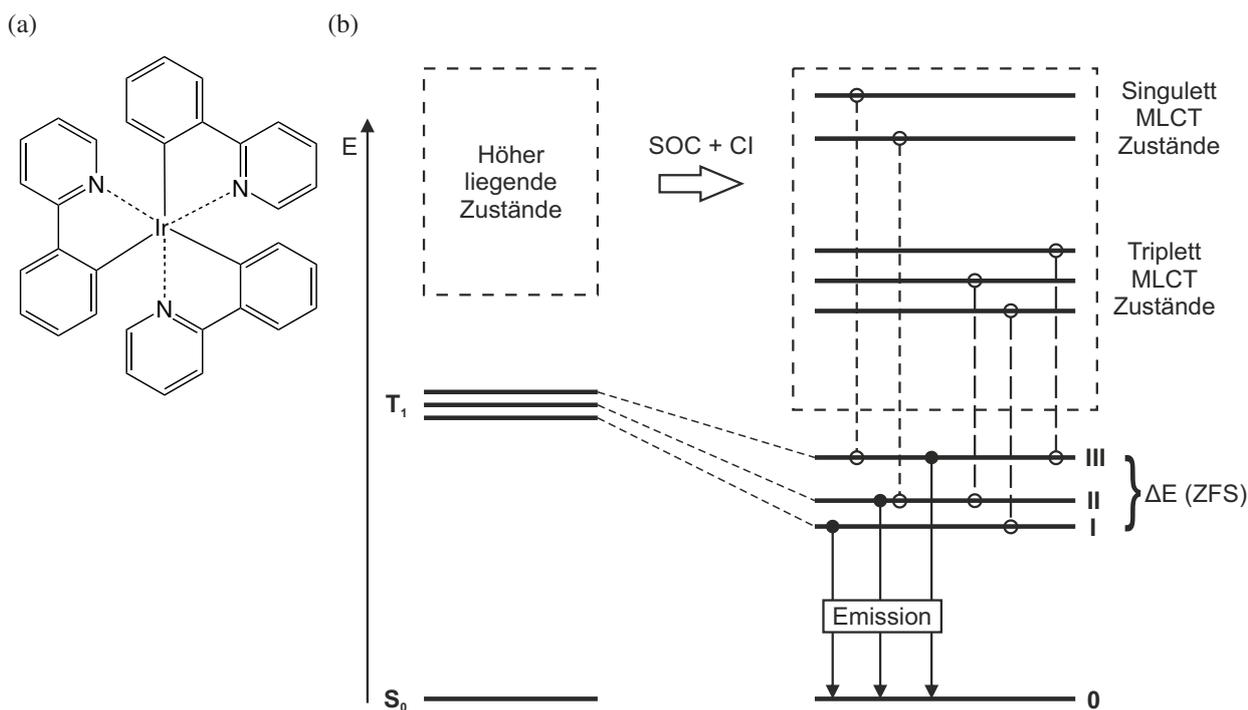


Abbildung 2.3: (a) Chemische Strukturformel von $\text{Ir}(\text{ppy})_3$. (b) Vereinfachtes Zustandsdiagramm von $\text{Ir}(\text{ppy})_3$. Die drei niedrigsten Triplett-Zustände sind durch Nullfeldaufspaltung (ZFS) energetisch unterschiedlich. Zustand I hat nur Triplett-MLCT-Zustände beigemischt, wohingegen die Zustände II und III auch Singulett-MLCT-Zustände beigemischt haben. Letzteres führt zu einer höheren strahlenden Rekombinationsrate. Abbildung genehmigt von John Wiley & Sons nach [34].

möglich ist. In den Zuständen II und III sind jedoch ein gewisser Anteil Singulett-Zustände beigemischt (2 % S_4 für II und 1 % S_5 für III). Da S_5 eine höhere Übergangsrate als S_4 in den Grundzustand aufweist, entsteht ein Großteil der Emission von $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ aus dem Zustand III. Abbildung 2.3b ist trotz ihrer Komplexität noch sehr vereinfacht. Um die experimentellen Emissionseigenschaften hervorzusagen, müssen 140 Zustände in $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ berücksichtigt werden [37]. Für den Übergang von einem Singulett- in einen Triplett-Zustand wird in der Regel der Begriff Interkombination (engl. *intersystem crossing*, ISC) verwendet. Für ein metallorganisches Molekül ist dieser Begriff nicht ganz passend, da mögliche Übergänge bereits vorher gemischt sind. Somit besteht kein klarer Übergang von einem Singulett- zu einem Triplett-Zustand. Eher kommt es zu einem Übergang zwischen einem Exziton mit mehr Singulett- zu einem Exziton mit mehr Triplett-Charakter. [34]

Damit stellt sich die Frage, warum $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ eine Photolumineszenz-Quantenausbeute von fast 100 % besitzt [38]. Das bedeutet, dass jedes absorbierte Photon wieder emittiert wird, obwohl der tiefste Triplett-Zustand I keine Singulett-Beimischung hat. So wäre der strahlende Übergang in den Grundzustand sehr unwahrscheinlich, da er theoretisch verboten ist. Der verbotene

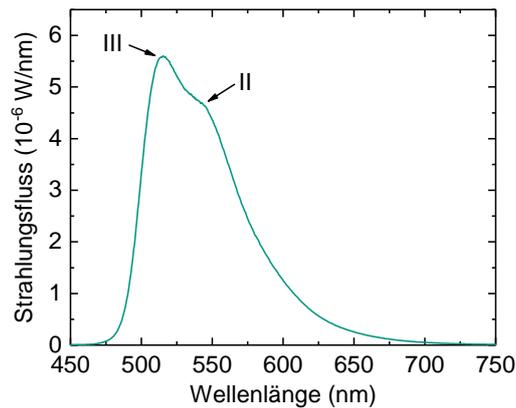


Abbildung 2.4: Emissionsspektrum einer OLED mit Ir(ppy)₃ als Emittier. Die Emission aus den beiden Zuständen III und II ist deutlich zu sehen.

Übergang zeigt sich in der langen Phosphoreszenz-Lebensdauer von 145 μs bei extrem geringen Temperaturen von 1,5 K [39]. Das könnte vermuten lassen, dass alle Exzitonen auf diesen niedrigsten Zustand übergehen und danach nicht-strahlend rekombinieren. Jedoch kommt es bereits bei Temperaturen oberhalb von 8 K zu thermisch angeregten Übergängen zwischen den Zuständen I, II und III [40]. Die drei Zustände haben zwar jeweils eine unterschiedliche Lebensdauer. Allerdings ergibt sich durch diese thermischen Übergänge ein Gleichgewicht und somit eine durchschnittliche Lebensdauer, welche nur einen Exponenten aufweist. Diese beträgt bei Raumtemperatur ca. 1,6 μs . Das charakteristische Emissionsspektrum mit zwei Maxima (III und II) entsteht also durch die strahlende Rekombinationsrate der beiden Zustände. Das Emissionsspektrum einer OLED mit Ir(ppy)₃ als Emittier ist in Abbildung 2.4 dargestellt.¹ Hier kann man die Emission aus den Triplett-Zuständen III (515 nm) und II (540 nm) gut erkennen. Durch die höhere strahlende Rekombinationsrate von Zustand III ist das Maximum der Emission bei 515 nm.

In stark phosphoreszierenden Molekülen wie Ir(ppy)₃ ist keine Fluoreszenz sichtbar, was ebenfalls an der starken SOC liegt. Weil angeregte Singulett-Exzitonen ebenfalls bereits Triplett-Charakter aufweisen, ist die Interkombination zu einem niederenergetischen Triplett-Zustand erlaubt und findet deutlich schneller als die Fluoreszenz statt. Damit werden auch die 25 % elektrisch generierten Singulett- zu Triplett-Exzitonen und die maximal mögliche IQE in einer OLED beträgt 100 %. [34]

¹ Die Messung der OLED wurde von Christoph Wilhelm im Rahmen seiner Bachelorarbeit durchgeführt.

2.2.5 Thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz

Eine weitere Molekül-Klasse, welche als Emitter in OLEDs eingesetzt wird, basiert auf der thermisch aktivierten verzögerten Fluoreszenz (engl. *thermally activated delayed fluorescence*, TADF). Hier können die Triplett-Exzitonen thermisch angeregt zurück in den Singulett-Zustand gelangen, wodurch ebenfalls eine IQE von 100 % möglich ist. Da es sich um die Emission aus einem Singulett-Zustand handelt, wird diese Fluoreszenz genannt, auch wenn die Lumineszenz-Lebensdauer vergleichbar mit der Phosphoreszenz eines metallorganischen Emitters ist.

Bereits 1961 wurde die TADF von Parker und Hatchard in Eosin nachgewiesen, wodurch die Bezeichnung E-Type Fluoreszenz entstanden ist [41]. Der stark vereinfachte Mechanismus dahinter ist in Abbildung 2.5 dargestellt. Da der Abstand ΔE_{ST} zwischen S_1 und T_1 sehr gering ist, reicht die thermische Energie aus, um den Singulett- aus dem Triplett-Zustand zu bevölkern. Dieser Prozess wird umgekehrte Interkombination (engl. *reverse intersystem crossing*, RISC) genannt. Wie in Abschnitt 2.2.4 ausführlich erklärt, ist ein Übergang vom Triplett- in den Singulett-Zustand nur durch eine Mischung der Wellenfunktion des Triplett-Zustands mit einem Singulett-Zustand erreichbar. Der Spin des Gesamtsystems muss erhalten bleiben. Das ist nur bei einer ausreichenden SOC oder Spin-Spin-Interaktion möglich [42]. Um eine ausreichend große SOC zu erhalten, basierten früher viele TADF-Emitter auf Kupfer- oder Silber-Komplexen [43], da die SOC-Konstante mit der Kernladungszahl der beteiligten Atome steigt. Teilweise zeigen diese Moleküle daher sowohl verzögerte Fluoreszenz als auch Phosphoreszenz [44]. Weil die Motivation für die Verwendung der TADF-Emitter unter anderem darauf beruht, dass keine seltenen Elemente, wie Iridium oder Platin, und keine anderen Metalle benötigt werden, liegt der aktuelle Fokus der Forschung vor allem auf rein organischen Molekülen [45].

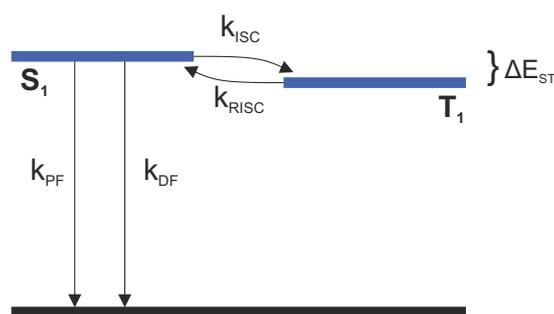


Abbildung 2.5: Vereinfachtes Funktionsprinzip der TADF. Durch den geringen energetischen Abstand ΔE_{ST} zwischen S_1 und T_1 kann der Spin umgekehrt werden und sowohl Interkombination (k_{ISC}) als auch umgekehrte Interkombination (k_{RISC}) stattfinden. Die Fluoreszenz, welche direkt nach der Anregung entsteht, wird prompte Fluoreszenz genannt (k_{PF}). Wenn das Exziton aus dem Triplett-Zustand zurück in den Singulett-Zustand gelangt und dort strahlend rekombiniert, wird dies als verzögerte Fluoreszenz bezeichnet (k_{DF}).

Um den notwendigen geringen ΔE_{ST} zwischen S_1 und T_1 zu erreichen, muss die Austauschenergie reduziert werden. Dies bedeutet, dass die Interaktion zwischen den Elektronen im Grundzustand und im angeregten Zustand gering sein muss. Um das zu erreichen, bestehen TADF-Moleküle meistens aus einer Donator-Akzeptor-Struktur (D-A). [46] Im einfachsten Fall ist das nur ein Donator und ein Akzeptor. Es gibt allerdings viele Beispiele mit mehreren D- und A-Gruppen [45]. Auf Moleküle, die auf dem Multiresonanz-TADF-Prinzip beruhen, wird in dieser Arbeit nicht genauer eingegangen. Einen guten Überblick darüber gibt [47]. In D-A-Molekülen werden zwei Monomere miteinander kombiniert, wobei die eine Gruppe eher elektronenziehend und die andere eher elektronengebend ist. Der emittierende Zustand ist dadurch ein Ladungstransfer-Zustand zwischen den beiden Einheiten. Werden die beiden Gruppen gegeneinander verdreht, sodass keine Delokalisierung der π -Orbitale über das gesamte Molekül entsteht, so ist das LUMO auf dem Akzeptor lokalisiert und das HOMO auf dem Donator. Das führt dazu, dass die Interaktion zwischen den beiden Elektronen aufgrund des großen Abstands gering ist. Das Resultat ist eine geringe Austauschenergie und ein geringer ΔE_{ST} . [42]

Genau wie bei der Phosphoreszenz reicht ein Modell mit jeweils einem S_1 - und einem T_1 -Zustand nicht aus, um den TADF-Mechanismus zu erklären. Im Folgenden wird die Photophysik an dem D-A-Molekül Phenothiazin-dibenzothiophen-S,S-dioxid (PTZ-DBTO2) erklärt. Dieser Abschnitt basiert auf [48]. Die chemische Strukturformel von PTZ-DBTO2 ist in Abbildung 2.6a dargestellt. Dabei fungiert die PTZ-Gruppe als Donator (blau) und die DBTO2-Gruppe als Akzeptor (rot). Im Feststoff ist die PTZ-Gruppe um fast 90° aus der Ebene heraus gegenüber der DBTO2-Gruppe verkippt. Das Stickstoffatom fungiert als Drehpunkt. Das ergibt eine ko-

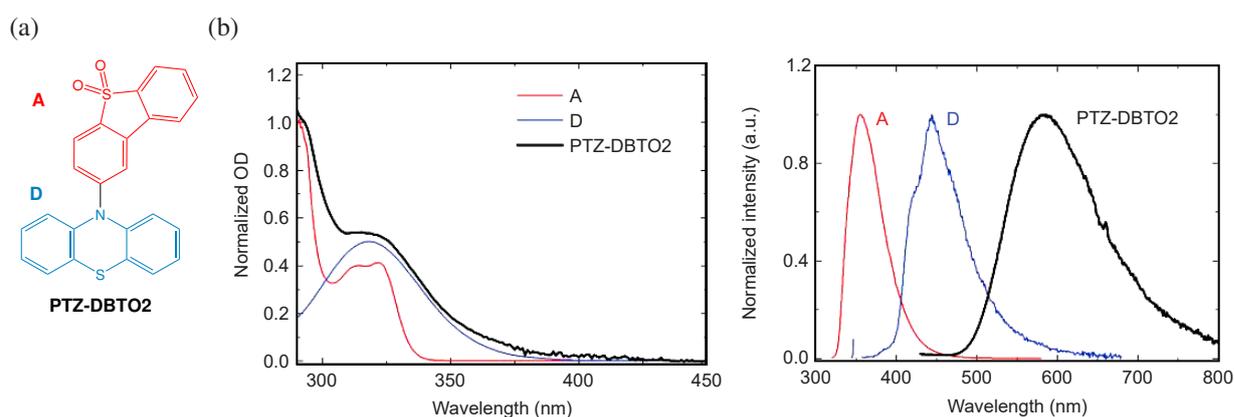


Abbildung 2.6: (a) Chemische Strukturformel von PTZ-DBTO2. Der Akzeptor ist in rot und der Donator in blau dargestellt. (b) Absorption und Emission der einzelnen Donator- und Akzeptor-Einheiten sowie des zusammengesetzten TADF-Moleküls. Die Absorption von PTZ-DBTO2 entspricht der Überlagerung der einzelnen Gruppen, wohingegen die Emission aus einem Ladungstransferzustand entsteht, welcher stark rotverschoben gegenüber der Emission der einzelnen Einheiten ist. Gesamte Abbildung genehmigt von John Wiley & Sons aus [48].

planare Struktur, welche das HOMO und das LUMO voneinander trennt, sodass ein geringer ΔE_{ST} erreicht werden kann. In Abbildung 2.6b sind die Absorption (links) und die Emission (rechts) sowohl der einzelnen Donator- und Akzeptor-Gruppen als auch des zusammengesetzten TADF-Moleküls dargestellt. Die Absorption stellt eine Superposition der beiden Monomere dar, wohingegen die Emission deutlich ins Rote verschoben ist. Hier zeigt sich der Ladungstransfer-Charakter (engl. *charge transfer*, CT) der Emission. Dieser Zustand ist ein Singulett-Zustand und wird daher 1CT genannt.

In Abbildung 2.7 ist ein Jablonsky-Diagramm der beteiligten Zustände dargestellt. Zunächst wird der Fall optischer Anregung diskutiert: Aufgrund der geringen Absorption von CT-Zuständen entstehen die Exzitonen bei einer Anregung von 355 nm größtenteils auf dem Donator (1LE_D).

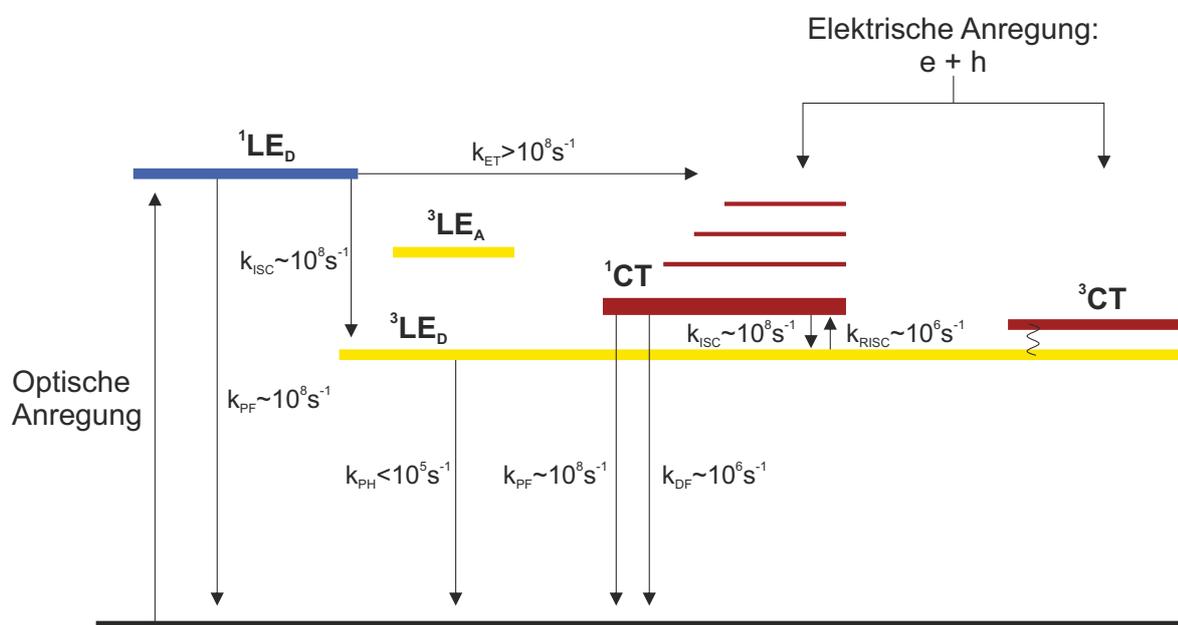


Abbildung 2.7: Generischer TADF-Mechanismus. Bei optischer Anregung werden die Exzitonen auf dem Donator (1LE_D) erzeugt. Dieses Exziton kann strahlend rekombinieren (k_{PF}), per Interkombination in den Triplett-Zustand 3LE_D übergehen (k_{ISC}) oder seine Energie an den 1CT -Zustand übertragen (k_{ET}). Hier kann das Exziton unter Aussendung prompter Fluoreszenz rekombinieren (k_{PF}) oder per Interkombination in den 3CT -Zustand übergehen. Die Triplett-Zustände 3CT und 3LE_D sind vibronisch gekoppelt, sodass ein thermisches Gleichgewicht zwischen beiden Zuständen entsteht. Daher können die Triplett-Exzitonen hauptsächlich über 3LE_D zurück nach 1CT auf-convertiert werden (k_{RISC}). Dort kann die verzögerte Fluoreszenz ausgesendet werden (k_{DF}). Der Zyklus zwischen 1CT und $^3CT/^3LE_D$ kann mehrfach stattfinden, bis das Exziton entweder strahlend oder thermisch rekombiniert. Strahlende Rekombination aus 3LE_D (k_{PH}) ist durch die SOC und eine entsprechende Singulett-Beimischung ebenfalls möglich. Der Triplett-Zustand des Akzeptors 3LE_A liegt in diesem Beispiel deutlich oberhalb von 1CT und spielt daher keine Rolle. Bei elektrischer Anregung entstehen die Exzitonen direkt auf den CT-Zuständen. Abbildung genehmigt von John Wiley & Sons nach [49].

Diese können strahlend (k_{PF}) rekombinieren oder via Interkombination (k_{ISC}) in einen lokalen Triplett-Zustand (${}^3\text{LE}_\text{D}$) übergehen. LE steht für lokales Exziton. Der Übersichtlichkeit wegen sind nicht-strahlende Rekombinationen nicht abgebildet. Jeder Zustand kann natürlich auch thermisch rekombinieren. Der hauptsächliche Deaktivierungskanal von ${}^1\text{LE}_\text{D}$ ist der Energietransfer zum ${}^1\text{CT}$ -Zustand (k_{ET}). Dieser Prozess ist jedoch durch die starke örtliche Trennung von HOMO und LUMO aufgrund der Molekülgeometrie verhältnismäßig langsam, sodass häufig noch die Donator-Emission sichtbar ist. Aus dem ${}^1\text{CT}$ -Zustand kann das Exziton strahlend rekombinieren (k_{PF}) oder via Interkombination (k_{ISC}) in den ${}^3\text{CT}$ -Zustand übergehen. Aus den beiden Triplett-Zuständen ${}^3\text{LE}_\text{D}$ und ${}^3\text{CT}$ gibt es nun unterschiedliche Mechanismen, um per RISC (k_{RISC}) zurück in den Singulett-Zustand zu gelangen. Die RISC von ${}^3\text{CT}$ nach ${}^1\text{CT}$ ist ineffizient. Die SOC kann aus Symmetriegründen nicht zu einer Mischung der Zustände führen, was an der ähnlichen Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen liegt [42]. Für den Übergang von ${}^3\text{CT}$ nach ${}^1\text{CT}$ kann die SOC also nicht verantwortlich sein. Allerdings gibt es noch weitere Effekte, welche das Mischen von Zuständen unterschiedlicher Multiplizität ermöglichen. Zusätzlich zur SOC können auch Molekülschwingungen und Spin-Spin-Interaktionen zum Mischen von Zuständen beitragen, sodass die RISC-Rate vergrößert wird [42, 50]. Es konnte für viele Moleküle gezeigt werden, dass effiziente RISC vor allem von ${}^3\text{LE}$ nach ${}^1\text{CT}$ stattfindet, da die SOC hier auftreten kann [51–53]. Für eine hohe TADF-Effizienz sollten ${}^3\text{LE}$ und ${}^3\text{CT}$ energetisch sehr nahe beieinander liegen und zum Beispiel wie in PTZ-DBTO2 vibronisch gekoppelt sein, sodass eine interne Konversion in den ${}^3\text{LE}$ -Zustand stattfinden kann. Für eine schnelle RISC-Rate kann es sinnvoll sein, dass ${}^3\text{LE}$ energetisch auf gleicher Höhe oder sogar oberhalb von ${}^1\text{CT}$ liegt [50, 52]. Dann findet die energetische Aufkonversion zwischen den vibronisch gekoppelten Triplett-Zuständen statt und die RISC von ${}^3\text{LE}$ nach ${}^1\text{CT}$ wird exotherm. Im Beispiel von PTZ-DBTO2 ist der relevante ${}^3\text{LE}$ -Zustand auf dem Donator. Er kann sich je nach Molekül aber auch auf dem Akzeptor befinden [54].

Die Energie von CT-Zuständen hängt stark von der Polarität der Umgebung ab [55]. Diese Solvationseffekte lassen sich durch Dipol-Dipol-Interaktionen erklären. Bei einem lokalen Exziton befinden sich das HOMO und das LUMO kaum örtlich separiert, sodass im angeregten Zustand kein nennenswerter Dipol entsteht. Im CT-Zustand befinden sich das Elektron und das Loch weit voneinander entfernt, was in einem stärkeren Dipol resultiert. Dieser kann mit den Dipolen einer umgebenden Matrix oder des Lösemittels interagieren. Das führt bei starker Interaktion zu einer Energiereduktion des angeregten Zustands. Aufgrund der Dipol-Dipol-Interaktionen muss bei einem TADF-Molekül sehr darauf geachtet werden, dass die Polarität des umgebenden Mediums auf das Molekül abgestimmt ist. Eine Verschiebung der CT-Zustände kann sogar die Deaktivierung des TADF-Mechanismus bewirken [56].

2.2.6 Exzitonen-Transfer

Sowohl ein intramolekularer Energietransfer, wie im Beispiel von TADF, als auch ein intermolekularer Transfer spielen in OLEDs eine große Rolle. In diesem Abschnitt wird erklärt, wie Exzitonen-Transfer stattfindet und welche Reichweite die jeweiligen zugrundeliegenden Prozesse haben.

Bei einem Exzitonen-Transfer wird die Energie von einem angeregten Donator auf einen Akzeptor im Grundzustand übertragen.



Grundsätzlich gibt es für die Übertragung drei verschiedene Prozesse. Überlappt sich das Absorptionsspektrum des Akzeptors mit dem Emissionsspektrum des Donators, so kann Energie durch Emission und Absorption eines Photons übertragen werden. Dieser Prozess ist theoretisch nicht in seiner Reichweite limitiert. [23] Die anderen beiden Prozesse, der Förster-Resonanz- und der Dexter-Energietransfer sind in Abbildung 2.8 dargestellt.

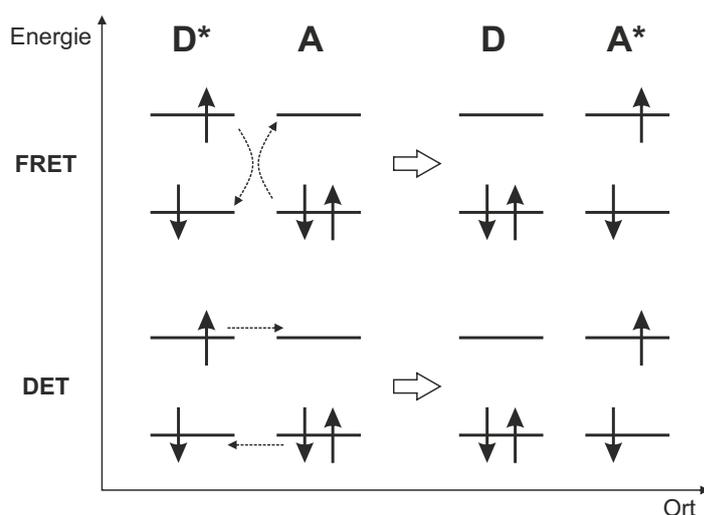


Abbildung 2.8: Schematischer Energietransfer zwischen zwei Molekülen durch Dipol-Dipol-Interaktion (FRET) und durch den Austauschmechanismus (DET).

Der Energietransfer, der auf Dipol-Dipol-Interaktion zweier Moleküle basiert, die sich in näherer Umgebung zueinander befinden, wird Förster-Resonanz-Energietransfer (FRET) genannt. Die Rate des resonanten Energieübertrags zwischen zwei punktförmigen Dipolen hängt vom Abstand R hoch sechs und der ursprünglichen Lebensdauer des angeregten Zustands des Donators τ_D^0 ab. [57]

$$k_{ET} = \frac{1}{\tau_D^0} \cdot \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 \quad (2.3)$$

Der kritische Radius R_0 , bei dem die Wahrscheinlichkeit eines Energietransfers 50 % beträgt, kann wie folgt berechnet werden:

$$R_0^6 = \frac{9 \cdot \ln 10}{N_A} \cdot \frac{1}{2^7 \cdot \pi^5 \cdot n^4} \cdot \Phi_D \cdot \kappa^2 \cdot \int \varphi_D(\lambda) \cdot \alpha_A(\lambda) \cdot \lambda^4 d\lambda \quad (2.4)$$

Dabei bezeichnet N_A die Avogadro-Konstante, n den Brechungsindex des umgebenden Mediums, Φ_D die Quantenausbeute des Donators, die in Kapitel 4.2 beschrieben wird und κ die Ausrichtung der Dipole zueinander. Liegen die beiden Dipolmomente auf einer Geraden im Raum, so ist die Interaktion maximal und $\kappa = 2$. Für orthogonal zueinander stehende Dipolmomente kann keine Interaktion stattfinden, was in $\kappa = 0$ resultiert. Zusätzlich spielt die Überlappung des Emissionsspektrums φ_D und des Absorptionsspektrums α_A des Donators und des Akzeptors eine große Rolle. Durch diesen Term werden die Zustandsdichten des Donators und des Akzeptors berücksichtigt. Typische FRET-Radien werden mit 1 bis 4 nm angegeben [58].

Für geringere Distanzen können die Wellenfunktionen der Zustände überlappen, sodass ein Energietransfer durch einen Austausch-Prozess stattfinden kann. Dieser Mechanismus wird Dexter-Energietransfer (DET) genannt. Der DET lässt sich durch einen gleichzeitigen, resonanten Austausch von dem Elektron und dem Loch zwischen einem Donator und einem Akzeptor darstellen. [59]

Hierfür lässt sich keine einfache allgemeingültige analytische Formel finden, sondern die Rate muss aus den Wellenfunktionen berechnet werden. Allerdings ergibt sich durch die exponentiell abfallenden Wellenfunktionen mit dem Abstand vom Molekül folgende Proportionalität: [30]

$$k_{ET} \propto \exp\left(-\frac{2R}{L}\right) \cdot \int \varphi_D(\lambda) \cdot \alpha_A(\lambda) \cdot \lambda^4 d\lambda \quad (2.5)$$

Die Transferrate hängt von dem Abstand der Moleküle R , der Ausdehnung der Orbitale L und den Zustandsdichten ab. Für geringe Distanzen, also für die Fälle in denen sich die Wellenfunktionen überlappen, dominiert der DET und für größere Distanzen der FRET. [23]

Aus der quantenmechanischen Berechnung des FRET und des DET ergibt sich, dass die Spin-Multiplizität, also der Gesamt-Spin von jeweils D und A, beim Energieübertrag durch Dipol-Dipol-Interaktion (FRET) erhalten werden muss. Das ist für einen Energieübertrag durch den Austauschmechanismus (DET) nicht nötig. Es muss nur der Gesamt-Spin des Systems Donator-Akzeptor erhalten bleiben. Das verdeutlicht Abbildung 2.8, da bei einem FRET der Akzeptor vom Grundzustand in den angeregten Zustand übergehen muss. Dies ist nur bei Spin-erlaubten Übergängen möglich, bei denen sich die Multiplizität nicht verändert. Bei DET werden die Elektronen getauscht, sodass ebenfalls eine Spin-Erhaltung gegeben ist. Das impliziert, dass der FRET für Singulett-Exzitonen effizient ist, jedoch für Triplett-Exzitonen nicht, es sei denn,

der Akzeptor befindet sich bereits in einem Triplett-Zustand, wie beispielsweise bei O_2 . Für einen Triplett-Energietransfer dominiert daher typischerweise der DET. Weil phosphoreszierende Moleküle jedoch eine Singulett-Beimischung zu den Triplett-Zuständen aufweisen, ist hier ebenfalls ein effizienter FRET möglich [60]. [23]

2.3 Ladungstransport

Bereits im Wort Halbleiter ist enthalten, dass die Materialien dieser Klasse elektrisch leitfähig sind. Entlang der π -Orbitale sind die Elektronen stark delokalisiert und dadurch für einen Ladungstransport geeignet. Zunächst muss ein Molekül im Grundzustand ein Elektron aufnehmen oder abgeben. Die Injektion von Ladungsträgern aus einer Elektrode wird in Kapitel 3.2.2 beschrieben. Durch die Aufnahme eines Elektrons wird das Molekül zu einem negativ geladenen radikalen Anion und durch die Abgabe eines Elektrons zu einem positiv geladenen radikalen Kation. In organischen Halbleitern wird ein geladenes Molekül häufig als Polaron bezeichnet. Dieses sollte jedoch nicht mit dem Polaron in einem kristallinen Halbleiter verwechselt werden, in dem es die Interaktion eines Elektrons mit dem Kristallgitter beschreibt. Der Ladungstransport findet durch Oxidation und Reduktion der π -Orbitale statt. Daher werden das HOMO und das LUMO oftmals mit dem Valenz- und dem Leitungsband anorganischer Halbleiter gleichgesetzt. In molekularen Kristallen findet der Ladungstransport tatsächlich in Band-ähnlichen Strukturen statt [61]. In amorphen Filmen können die Elektron-Phonon-Interaktionen jedoch nicht wie im Bändermodell vernachlässigt werden. Phononen sind hier keine Gitterschwingungen, sondern Vibrationen des Moleküls. Aufgrund der starken Coulomb-Interaktion sind die Elektronen auf den einzelnen Molekülen lokalisiert. Um Elektronen von einem zum nächsten Molekül zu übertragen, müssen die Wellenfunktionen der geladenen Zustände überlappen. Dies wird als elektronische Kopplung (engl. *electronic coupling*) bezeichnet und ist ein Maß für die Tunnel-Effizienz [62]. Durch die elektronische Kopplung wird die theoretisch maximale Mobilität eines amorphen organischen Halbleiters limitiert. Diese ist mit einem blauen Balken in Abbildung 2.9a für einige typische organische Halbleiter dargestellt und bestimmt das maximale Potential der Ladungsträger-Mobilität. Die maximale Mobilität liegt für amorphe organische Halbleiter bei ca. $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Der Ladungsträgerübertrag, das sogenannte Hopping von einem Molekül zum nächsten, benötigt Energie, da die zusätzliche Ladung die Geometrie des Moleküls verändert. Diese Reorganisationsenergie (engl. *reorganization energy*) wird in thermische Energie umgewandelt und reduziert die finale Mobilität des Halbleiters. Die Ladungsträgermobilität ist zusätzlich durch die energetische Unordnung im Film begrenzt, welche in zwei Klassen unterteilt werden kann: Die elektrostatische und die intrinsische Unordnung. Die elektrostatische Unordnung oder auch Polarisationsunordnung (engl. *polarization*) entsteht durch Dipol-Dipol-Interaktionen der Mole-

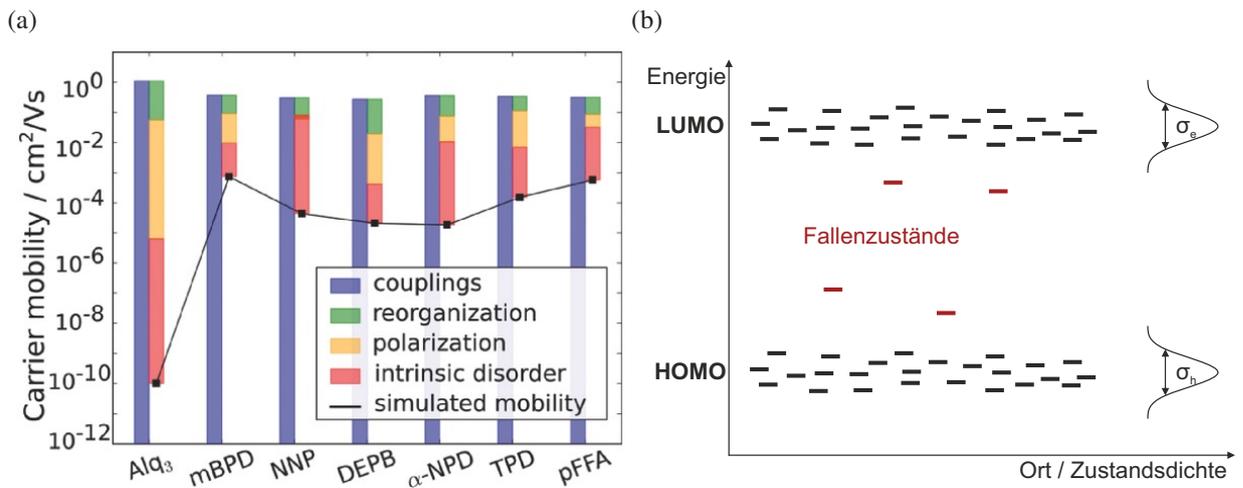


Abbildung 2.9: (a) Simulierte Einflüsse auf die Mobilität typischer amorpher organischer Halbleiter. Die maximal mögliche Mobilität wird durch die elektronische Kopplung (engl. *couplings*, blau) zwischen den Molekülen bestimmt. Reduzierende Prozesse sind die Reorganisationsenergie (engl. *reorganization*, grün), die elektrostatische Unordnung oder Polarisation der Moleküle (engl. *polarization*, gelb) und die intrinsische Unordnung (engl. *intrinsic disorder*, rot). Abbildung genehmigt von John Wiley & Sons aus [63]. (b) Schematische Darstellung von HOMO und LUMO in einem Feststoff. Durch die oben genannten Effekte sind die HOMO- und LUMO-Energien jedes Moleküls unterschiedlich. Statistisch entspricht die Verteilung einer Gaußfunktion. Deren Standardabweichung σ wird als energetische Unordnung bezeichnet. In rot sind außerdem Fallenzustände dargestellt, welche ebenfalls die Mobilität verringern. Abbildung genehmigt von John Wiley & Sons nach [64].

küle im amorphen Film. Eine Ladung auf einem Molekül verändert dessen Dipolmoment. Dieses interagiert mit den Dipolmomenten der umliegenden Moleküle, wodurch eine Veränderung der HOMO- und LUMO-Energien dieser Moleküle entsteht. Dadurch bildet sich eine energetische Unordnung um das geladene Molekül aus. Eine Möglichkeit zur Erhöhung der Mobilität ist also die Reduzierung der Dipol-Dipol-Interaktionen zwischen den Molekülen, was jedoch nicht unbedingt mit der Stärke des Dipolmoments zusammenhängt [65]. Eine weitere Erhöhung der energetischen Unordnung entsteht durch Deformation und Aggregation der Moleküle im Feststoff, was ebenfalls zu einer Verschiebung der HOMO- und LUMO-Energien führt. Dies wird als intrinsische Unordnung bezeichnet (engl. *intrinsic disorder*). Zusätzlich reduzieren Unreinheiten oder Fallen-Zustände die Mobilität. [63]

Schematisch ist die energetische Unordnung in Abbildung 2.9b dargestellt. Die Energieniveaus der einzelnen Moleküle, welche den Feststoff bilden, weichen voneinander ab. In rot sind mögliche Fallenzustände für Elektronen und Löcher eingezeichnet. Die energetische Unordnung σ entspricht der Standardabweichung der Gauß'schen Zustandsdichte von HOMO oder LUMO. Der Übergang von einem energetisch niedrigen auf einen höheren Zustand ist thermisch aktiviert möglich, sodass die Mobilität von organischen Halbleitern typischerweise mit der Temperatur

größer wird. [30] Auch durch ein angelegtes elektrisches Feld ist ein Ladungstransfer auf einen energetisch höheren Zustand möglich. Daher zeigen organische Halbleiter in der Regel eine Poole-Frenkel-Abhängigkeit, was bedeutet, dass die Mobilität exponentiell mit der Quadratwurzel des angelegten elektrischen Feldes steigt [66, 67].

3 Organische Leuchtdioden

In diesem Kapitel wird die Funktionsweise von organischen Leuchtdioden (OLEDs) erläutert. Zunächst wird die Geschichte der OLEDs mit den wichtigsten Meilensteinen der Forschung und der Industrie dargelegt. Anschließend wird am schematischen Aufbau einer OLED ihre Funktionsweise erklärt. Nach einer Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Materialien wird das Kapitel mit einem detaillierten Herstellungsprozess von OLEDs im Labormaßstab abgeschlossen.

3.1 Geschichte

Bereits in den 60er Jahren gelang es Helfrich und Schneider, durch die elektrische Injektion von Ladungsträgern in einen organischen Halbleiter, Licht zu generieren [68]. Diesen Vorgang nennt man Elektrolumineszenz [69]. Aufgrund der hohen Schichtdicken der verwendeten Anthrazen-Kristalle von einigen Millimetern waren jedoch Spannungen von mehreren hundert Volt nötig, um eine sichtbare Emission zu erzeugen. Durch die hohen benötigten Spannungen gab es keine Anwendung für diese Art von Leuchtdioden. Erst 1987 war es Tang und Van Slyke möglich, eine Leuchtdichte von über 1000 cd/m^2 bei einer Spannung unterhalb von 10 V zu erzeugen [70]. 1000 cd/m^2 entsprechen der maximalen Helligkeit eines heutigen Displays, wodurch die Technologie plötzlich relevant wurde. Die niedrige Einsatzspannung konnte durch die Verwendung sehr dünner Schichten im Bereich einiger zehn Nanometer erreicht werden, welche im Vakuum thermisch aufgedampft wurden. Dieser Herstellungsprozess war im Gegensatz zur aufwendigen Kristallherstellung von organischen Halbleitern skalierbar. Der verwendete Emitter war ein Aluminium Quinolot (Alq_3) und somit ein niedermolekularer Emitter.

Die nächste große Entdeckung war die Verwendung von flüssigprozessierten Polymeren als OLED-Emitter im Jahr 1990 [71]. Die Flüssigprozessierung versprach eine einfachere Herstellung von OLEDs.

Angetrieben von dem Durchbruch von Tang und Van Slyke wurde 1997 das erste OLED-Produkt auf dem Markt eingeführt, das Passiv-Matrix-OLED-Display eines Auto-Radios von Pioneer [72]. Statistisch entstehen durch elektrische Injektion nur 25 % Singulett-Exzitonen, sodass die Effizienz dieser allesamt fluoreszierenden OLEDs auf eine interne Quanteneffizienz von 25 % begrenzt war. Da typischerweise nur 20 bis 25 % der optischen Leistung aus einer OLED ausgekoppelt

werden kann, erreichte die externe Quanteneffizienz (EQE) bis auf wenige Ausnahmen maximal 5 % [73]. Auf die Auskopplung von Licht wird in Kapitel 3.2.3 noch genauer eingegangen. Im Jahre 1998 wurde von Baldo et al. die erste OLED mit einem phosphoreszierenden Emitter vorgestellt, wodurch eine höhere Quanteneffizienz ermöglicht werden sollte [35]. Die OLED basierte auf einem Platin-Porphyrin (PtOEP), in dem eine starke, vom Platin-Atom erzeugte Spin-Bahn-Kopplung zur Phosphoreszenz führte. Allerdings war die EQE auf 4 % begrenzt, was damals auch mit fluoreszierenden Emittern erreicht werden konnte. Der große Durchbruch gelang 1999 mit der Verwendung von Ir(ppy)₃ als Emitter, ebenfalls vorgestellt von Baldo et al. [36]. Hierbei wurde erstmals eine deutliche Verbesserung der Effizienz gegenüber fluoreszierenden Emittern mit einer EQE von 7,5 % erreicht. Getrieben durch Architektur-Optimierungen wurde die EQE von phosphoreszierenden Ir(III)-Komplexen innerhalb kurzer Zeit auf fast 20 % gesteigert [74]. Bereits 1997 wurden phosphoreszierende Emitter in OLEDs als Patent beantragt, welches 2001 angenommen wurde [75]. Dieses Patent war die Geschäftsgrundlage der Firma Universal Display Corporation (UDC), die damit bis zum Auslaufen des Patents 2018 das Monopol auf effiziente Emitter besaß. 2003 wurde ebenfalls von Pioneer das erste OLED-Display mit einem phosphoreszierenden roten Emitter von UDC auf den Markt gebracht [76].

Mit dem Samsung Galaxy S1 wurden OLED-Displays zum ernstzunehmenden Konkurrenten für Flüssigkristall-Displays (LCDs). Heute basieren die Displays aller hochwertigen Smartphones auf der OLED-Technologie und haben damit einen größeren Marktanteil im mobilen Segment als LCDs [1]. In aktuellen OLED-Displays sind jedoch nur grüne und rote Pixel phosphoreszierend, da kein effizienter und vor allem stabiler blauer Emitter verfügbar ist [77]. Das liegt vor allem an der langen Lebensdauer der hochenergetischen Triplett-Zustände. Dadurch wird mehr Energie in der OLED gespeichert und die Wahrscheinlichkeit einer Interaktion eines Exzitons mit anderen Exzitonen oder Polaronen steigt [78–80]. Diese führt zur Aggregation oder Zerstörung der Emitter-Moleküle. Großes Potential liegt in der Entwicklung von blauen Emittern, welche auf thermisch aktivierter verzögerter Fluoreszenz basieren (siehe Kapitel 2.2.5) [81]. Auch wenn der TADF-Effekt schon seit den 60er Jahren bekannt ist [41], wurde erst 2009 die erste funktionsfähige OLED hergestellt, die nachweislich TADF zeigt. Als Emitter diente ein Zinn-Porphyrin, in dem mutmaßlich das schwere Zinn-Atom eine ausreichende SOC erzeugte, sodass trotz eines relativ großen Singulett-Triplett-Abstands von 0,4 eV eine verzögerte Fluoreszenz sichtbar war, welche mit der Temperatur zunahm [82]. Mit einer EQE von über 16 % wurde 2010 das Potential von TADF, damals noch unter dem Namen E-type Fluoreszenz, aufgezeigt [83]. Die Effizienz gegenüber rein fluoreszierenden Emittern wurde hierbei durch die Verwendung eines TADF-Kupferkomplexes verdreifacht. 2011 konnte erstmals eine EQE von 5,3 % mit einem rein organischen TADF-Emitter erreicht werden, wobei das Limit für rein fluoreszierende Emitter jedoch noch nicht überschritten wurde [84]. Als großer Durchbruch gilt der rein organische

Emitter 4CzIPN, welcher 2012 in der Gruppe von Adachi veröffentlicht wurde und mit einer EQE von über 19 % eine vergleichbare Effizienz wie Ir(ppy)₃ lieferte [85]. Seitdem liegt der Fokus der Forschung vor allem auf rein organischen TADF-Emittern, welche niedrige Material- und Herstellungskosten versprechen, da in ihnen keine Metalle enthalten sind [11, 45, 47, 86, 87]. Das erste Produkt, ein gelbes Passiv-Matrix-OLED-Display von WiseChip Semiconductor, wurde 2019 auf den Markt gebracht. Das Display basiert auf einem TADF-Molekül von Kyulux, welches als Sensibilisator eines fluoreszierenden Emitters fungiert [88, 89]. Die Markteinführung eines kommerziell einsetzbaren blauen TADF-Emitters ist zurzeit nicht angekündigt.

Die Entwicklungen der OLEDs wurden vom Display-Bereich getrieben. Zwar kamen 2010 die ersten OLED-Leuchten von Osram auf den Markt, aber aufgrund des hohen Preises wurden sie nur kleiner Auflage gefertigt [90]. Der Marktanteil aktuell erhältlicher OLED-Leuchten ist unbedeutend [5].

3.2 Funktionsweise

In Kapitel 2 wurden die Eigenschaften organischer Halbleiter und die relevanten physikalischen Prozesse von der Molekül- bis zur Feststoffebene erklärt. Durch Abscheiden verschiedener Schichten zwischen zwei Elektroden kann eine OLED hergestellt werden. Welche Schichten dafür benötigt werden und wie diese funktionieren, wird im Folgenden dargestellt.

3.2.1 Grundlegender Aufbau

Die einfachste Möglichkeit, eine organische Leuchtdiode herzustellen, ist die Abscheidung einer Schicht des Emitter-Moleküls zwischen zwei Elektroden. Durch das Anlegen einer Spannung injiziert eine Elektrode Löcher in das HOMO und die andere Elektrode Elektronen in das LUMO des Halbleiters. Mindestens eine der beiden Elektroden muss transparent sein, sodass generierte Photonen das Bauteil verlassen können. Mit zwei gleichen Elektroden ist das sehr ineffizient, da die Kontakte selektiv sein müssen. Ansonsten fließt nur eine Sorte Ladungsträger durch das Bauteil und keine Exzitonen werden erzeugt. Aus diesem Grund werden meistens Elektroden mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten verwendet. Um eine hohe Effizienz zu erreichen, werden außerdem noch weitere Schichten benötigt.

In Abbildung 3.1 ist der schematische Aufbau einer OLED gezeigt, wie er sowohl in der akademischen Forschung als auch in der Industrie verwendet wird [91]. Löcher driften durch eine angelegte Spannung von der Anode über eine Lochinjektionsschicht (engl. *hole injection layer*, HIL) und eine Lochtransportschicht (engl. *hole transport layer*, HTL) in die Emissionsschicht (engl. *emission layer*, EML). Ebenso werden Elektronen von der Kathode über die Elektroninjektionsschicht (engl. *electron injection layer*, EIL) und die Elektrontransportschicht (engl. *electron*

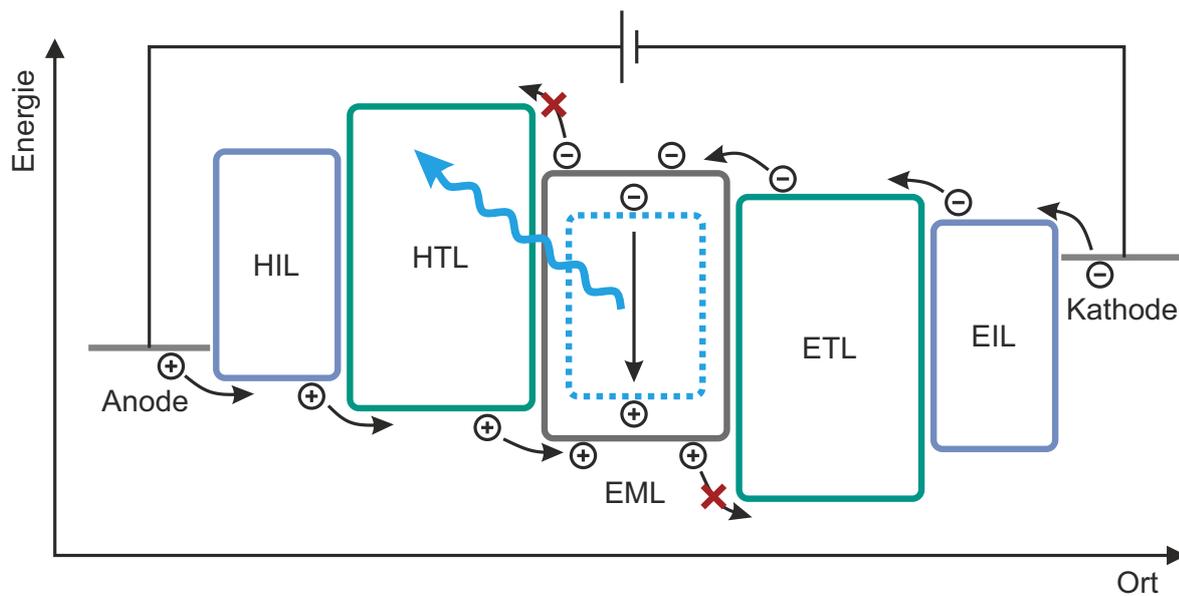


Abbildung 3.1: Schematisches Funktionsprinzip einer OLED. Bandverbiegungen durch Anpassung der Fermienergien sind nicht berücksichtigt. Löcher werden von der Anode über die HIL und die HTL in die EML injiziert. Gleichmaßen werden Elektronen von der anderen Seite der OLED injiziert. Elektronen können aufgrund einer energetischen Barriere nicht in die HTL eindringen. Entsprechend werden Löcher an der Grenzschicht zur ETL geblockt. Die EML besteht typischerweise aus einer Matrix (grau), in die ein Emitter mit geringerer Energielücke eingebettet ist (gepunktet, blau). Auf diesem rekombinieren die Exzitonen strahlend.

transport layer, ETL) injiziert. Die Injektionsschichten sorgen für einen ohmschen Kontakt zu den Elektroden, um den Spannungsabfall über der Grenzschicht zu minimieren.

Die Transportschichten haben mehrere Funktionen: Zum einen sorgen sie dafür, dass der Abstand der Emissionszone zu den Elektroden so eingestellt werden kann, dass die Einkopplung von Photonen in Oberflächen-Plasmon-Polaritonen und Wellenleiter-Moden minimiert wird [80, 92]. Oberflächen-Plasmon-Polaritonen sind nicht-strahlende abklingende Wellen an der Grenzschicht eines Metalls zu einem Dielektrikum oder einem Halbleiter. Diese stellen einen großen Verlustmechanismus in organischen Leuchtdioden dar (siehe Kapitel 3.2.3) [93]. Zum anderen blockieren die Transportschichten den jeweils anderen Ladungsträgertypen, um Leckströme durch die OLED zu vermeiden. Leckströme führen nicht zur Bildung von Exzitonen. Das LUMO der HTL wird daher nach Möglichkeit so gewählt, dass eine energetische Barriere für Elektronen aus der EML besteht. Damit kann ein Injizieren von Elektronen in die HTL unterbunden werden. Das führt auch dazu, dass keine Exzitonen in der HTL entstehen können. Eine ETL mit tiefem HOMO wird entsprechend ausgewählt, um Löcher zu blockieren. Außerdem sollten die Transportmaterialien eine ausreichend hohe Singulett- und Triplett-Energie aufweisen, sodass kein Exzitonen-Transfer vom Emitter stattfinden kann.

Die Emissionszone besteht in den meisten Fällen aus mehr als einem Material. Bereits früh wurde erkannt, dass manche Emittler nur effizient emittieren, wenn sie in einem Molekül mit höherer Energielücke dispergiert sind [94]. Das liegt an der Konzentrationslöschung von Exzitonen. Diese tritt vermehrt bei Emittlern mit hoher Exzitonen-Lebensdauer, also bei phosphoreszierenden oder TADF-Emittlern auf [60, 95]. Deswegen werden die Emittler-Moleküle typischerweise in geringer Konzentration (5 bis 15 mol%) in eine Matrix eingebettet. Diese Matrix sollte ebenfalls eine größere Singulett- und Triplett-Energie als der Emittler aufweisen. Die Exzitonen können über zwei Mechanismen auf den Emittler gelangen. Entsteht das Exziton auf einem Matrix-Molekül und wird es anschließend über einen Dexter- oder einen Förster-Energietransfer auf den Emittler übertragen, wo es rekombiniert, so spricht man von Langevin-Rekombination [96, 97]. Der zweite Mechanismus nennt sich Fallen-unterstützte Rekombination. Hier wird ein Elektron oder Loch zunächst auf dem Emittler gefangen, bevor es dort mit dem anderen Ladungsträgertyp ein Exziton bildet, welches strahlend rekombiniert [97, 98]. Es kann von Vorteil sein, OLEDs entsprechend zu entwerfen, sodass Fallen-unterstützte Rekombination dominiert. Auf diese Weise müssen Matrixmaterialien nicht stabil gegenüber Exzitonen sein [99, 100]. Der Ladungstransport findet bei geringen Emittler-Konzentrationen über die Matrix statt. Bei höheren Konzentrationen können Ladungsträger auch über den Emittler transportiert werden, da Perkulationspfade zwischen den Emittlern vorhanden sind [101].

3.2.2 Injektion von Ladungsträgern

In diesem Abschnitt wird erklärt, wie Ladungsträger von einer Elektrode in einen organischen Halbleiter injiziert werden können. Das Energiediagramm in Abbildung 3.1 ist stark vereinfacht, da die Schichten ohne Kontakt zueinander dargestellt sind und der Einfluss des angelegten elektrischen Felds ebenfalls nicht berücksichtigt ist. Die Austrittsarbeit Φ , also die Energie, welche benötigt wird, um ein Elektron aus dem Material ins Vakuum herauszulösen, entspricht der Differenz zwischen der Fermienergie E_F und der Vakuumenergie E_{vac} [102]. Befinden sich zwei Materialien in Kontakt, so gleichen sich die Fermienergien durch einen Ladungsaustausch an, was zu einer Bandverbiegung führt. Dieser Prozess ist für den Kontakt eines Metalls und eines n-dotierten Halbleiters in Abbildung 3.2 dargestellt. In Abbildung 3.2a liegt die Fermienergie des Halbleiters tiefer als die des Metalls. Durch die n-Dotierung ist der Abstand zwischen Fermienergie und LUMO gering, sodass ein ohmscher Kontakt entsteht. Dies bedeutet, dass keine nennenswerte Injektionsbarriere (φ_n , roter Pfeil) für Elektronen vorhanden ist. Die Anpassung führt zu einer leichten Verbiegung der Vakuumniveaus. Der Abstand zwischen dem Vakuumniveau und dem LUMO entspricht näherungsweise der Elektronenaffinität (EA). Für den Fall einer flacheren Fermienergie des Halbleiters bildet sich eine Injektionsbarriere aus

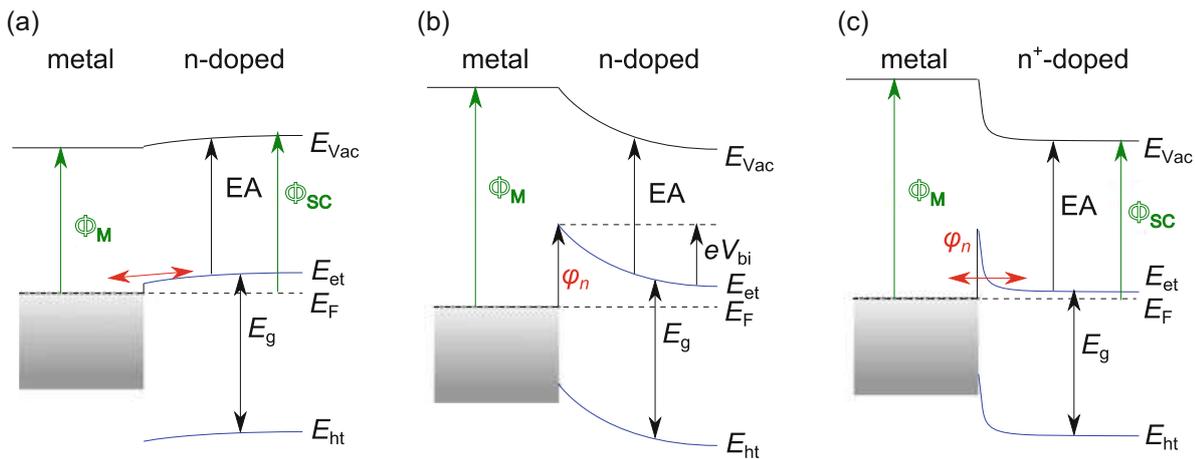


Abbildung 3.2: Band-Verbiegungen bei einem Kontakt zwischen einem Metall und einem n-dotierten (engl. *n-doped*) Halbleiter. Die Fermienergien (E_F) passen sich beim Kontakt durch den Austausch von Ladungsträgern an. Durch die Angleichung verbiegen sich das HOMO (E_{ht}) und das LUMO (E_{et}). (a) Ist die Austrittsarbeit $\Phi_M < \Phi_{SC}$, so entsteht ein ohmscher Kontakt ohne eine Injektionsbarriere φ_n (roter Pfeil). (b) Für den Fall $\Phi_M > \Phi_{SC}$ bildet sich ein Schottky-Kontakt aus, was zu einer Barriere führt. Um diese zu überwinden, wird eine Spannung V_{bi} benötigt. (c) Bei einer starken Dotierung kann die Barriere ohne eine hohe angelegte Spannung überwunden werden. Gesamte Abbildung genehmigt von Springer International Publishing aus [103].

(Abbildung 3.2b). Das entspricht einem Schottky-Kontakt. Durch eine stärkere n-Dotierung in Abbildung 3.2c wird die Raumladungszone schmäler, was ein Tunneln der Elektronen durch die Barriere ermöglicht. [103] Dies bedeutet, dass zur effizienten Ladungsträger-Injektion entweder Halbleiter mit passenden Fermienergien oder mit starker Dotierung verwendet werden sollten. Auf eine Erklärung der Dotiermechanismen organischer Halbleiter wird hier verzichtet und auf [104] und [105] verwiesen.

Die Injektion eines Elektrons über eine Barriere kann nach verschiedenen Modellen erfolgen. In Abbildung 3.3a ist wieder eine Grenzschicht zwischen einem Metall und einem organischen Halbleiter dargestellt. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes, welches das Potential $-eFr$ bewirkt, besteht die Möglichkeit, dass das Elektron durch die Barriere tunnelt. Mit steigender Feldstärke wird die Distanz verringert und die Tunneleffizienz steigt. In einer organischen Leuchtdiode kann das sogenannte Fowler-Nordheim-Tunneln vernachlässigt werden, da die elektrischen Feldstärken beim Betrieb einer OLED zu niedrig sind. Bei der Richard-Schottky thermionischen Injektion wird berücksichtigt, dass ein Elektron, welches das Metall verlässt, ein gespiegeltes Loch im Metall (engl. *image charge*) induziert, mit welchem es über eine Coulomb-Anziehung wechselwirkt. Dies führt zu Grenzflächenzuständen, welche vom Metall in den Halbleiter hineinragen und ein Spiegelpotential (engl. *image potential*) bewirken. Die in Abbildung 3.3b dargestellte Potentialkurve $V(r)$ entsteht durch Überlagerung des Spiegelpotentials mit dem elektrischen Potential. Die Injektionsbarriere wird dadurch um $\Delta\phi$ verringert

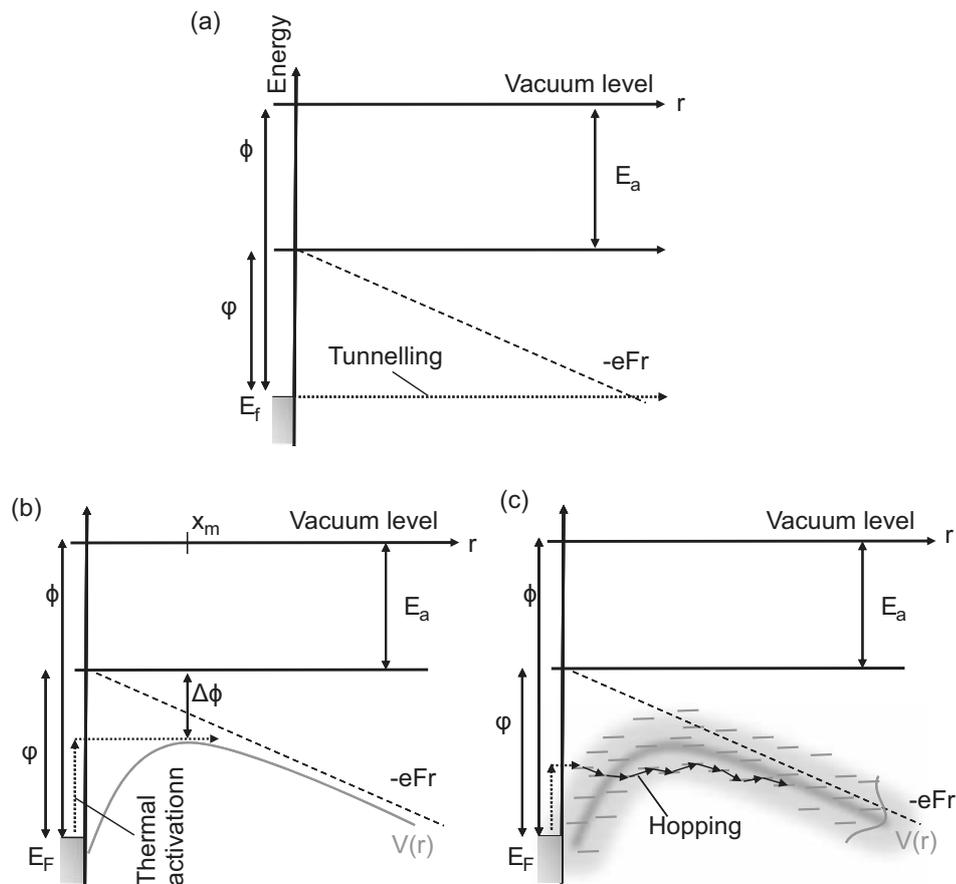


Abbildung 3.3: Injektionsmechanismen von einem Metall in einen organischen Halbleiter. (a) Fowler-Nordheim-Tunneln. (b) Richardson-Schottky thermionische Injektion. (c) Thermisch aktivierte Injektion in einen amorphen organischen Halbleiter. Gesamte Abbildung genehmigt von John Wiley & Sons aus [106].

und die Injektion kann thermisch aktiviert stattfinden. Beide Modelle wurden ursprünglich für anorganische Kristalle entwickelt, weshalb sie experimentell gewonnene Daten von organischen Halbleitern nur unvollständig nachbilden können. In Abbildung 3.3c ist ein Modell dargestellt, welches zusätzlich zum Tunneleffekt und der thermischen Aktivierung die diskreten Zustände der einzelnen Moleküle im organischen Halbleiter berücksichtigt. Dabei ist eine niedrigere thermische Aktivierungsenergie nötig, weil die Barriere nicht in einem Schritt, sondern durch das Hüpfen zwischen mehreren grenzflächennahen Zuständen überwunden werden kann. Damit kann die in Kapitel 2.3 eingeführte Poole-Frenkel-Abhängigkeit von organischen Halbleitern nachgebildet werden [107]. [106]

3.2.3 Auskopplung von Licht

In den vorherigen Kapiteln wurde ausführlich beschrieben, wie Ladungsträger in die OLED injiziert werden, wie Ladungstransport stattfindet und wie Exzitonen in der Emissionsschicht erzeugt werden. In diesem Kapitel wird nun betrachtet, wie ein Photon nach der strahlenden Rekombination eines Exzitons die OLED verlassen kann und welche Verlustkanäle die Lichtauskopplung verringern.

Die externe Quanteneffizienz einer OLED kann in einzelne Teile aufgespalten werden: [74]

$$\text{EQE} = \eta_{S/T} \cdot q_{\text{eff}} \cdot \gamma \cdot \eta_{\text{ext}} \quad (3.1)$$

$\eta_{S/T}$ gibt den Anteil der Exzitonen an, die strahlend rekombinieren können. Für rein fluoreszierende Emitter beträgt $\eta_{S/T}$ maximal 25 % und für phosphoreszierende oder TADF-Emitter maximal 100 %. q_{eff} beschreibt die Quanteneffizienz des Emitters, also den Anteil strahlend rekombinierender Exzitonen. Hier wird nur von den Exzitonen ausgegangen, welche strahlend rekombinieren können, also kann q_{eff} auch bei einem rein fluoreszierenden Emitter 100 % betragen. Dieser Wert lässt sich über die Photolumineszenz-Quantenausbeute (PLQY) abschätzen. Da der Emitter sich in der OLED jedoch in einer optischen Kavität zwischen den Elektroden befindet, kann die strahlende Rekombinationsrate und damit die Quanteneffizienz durch den Purcell-Effekt abweichen [108, 109]. Beispielsweise sinkt die Phosphoreszenz-Lebensdauer von $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ von 1,3 μs in einer Schicht auf Quarz unter optischer Anregung auf 0,7 μs in einer OLED unter elektrischer Anregung.¹ Weil die nicht-strahlende Rekombinationsrate unabhängig von der optischen Kavität ist, kann q_{eff} sowohl größer als auch kleiner als die PLQY sein, da gilt: [110]

$$\text{PLQY}, q_{\text{eff}} = \frac{k_r}{k_r + k_{\text{nr}}} \quad (3.2)$$

Dabei gibt k_r die strahlende (engl. *radiative*) und k_{nr} die nicht-strahlende (engl. *non-radiative*) Rekombinationsrate an. Dieser Zusammenhang gilt allerdings nur für monomolekulare thermische nicht-strahlende Rekombination, also beispielsweise nicht, wenn Exziton-Exziton-Annihilation auftritt. Das Ladungsträgergleichgewicht wird über γ angegeben und ist eine Effizienz für die Generation von Exzitonen aus injizierten Ladungsträgern. Der letzte Faktor, welcher den größten Einfluss hat, da alle anderen Faktoren eine Effizienz von annähernd 100 % erreichen können [74], ist die Auskopplungseffizienz η_{ext} . Diese gibt an, wie viele erzeugte Photonen die OLED in Vorwärtsrichtung verlassen.

¹ Die transiente Photolumineszenz wurde von Dominik Lorenz im Rahmen seiner Tätigkeit als Hilfwissenschaftler gemessen.

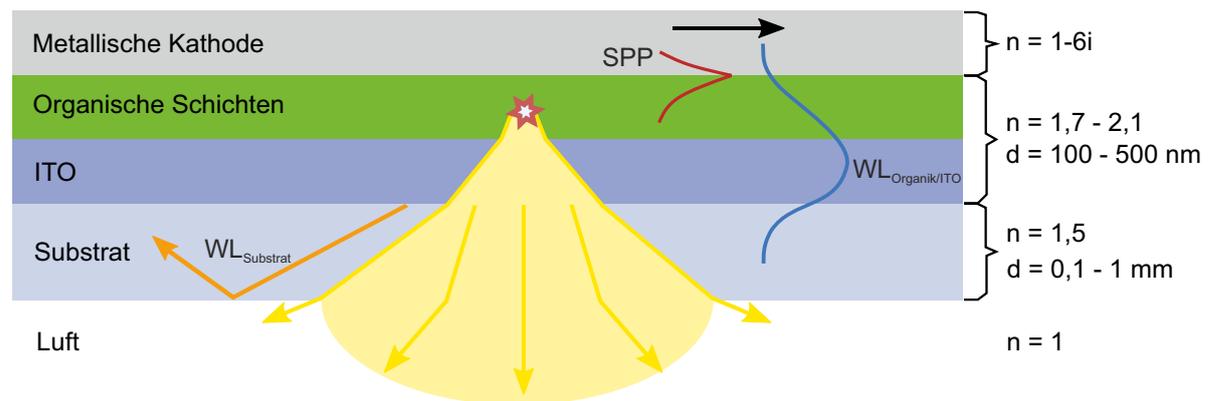


Abbildung 3.4: Optische Verlustkanäle in einer OLED. Photonen werden in der EML erzeugt. Durch die unterschiedlichen Brechungsindizes kann nur ein kleiner Öffnungskegel ausgekoppelt werden. Durch Totalreflexion entstehen Substratmoden (WL_{Substrat}). Je nach Abstrahlrichtung und Polarisation werden Photonen in Oberflächen-Plasmon-Polaritonen (SPP) oder Wellenleitermoden in den Halbleiterschichten der OLED eingekoppelt ($WL_{\text{Organik/ITO}}$). Typische Brechungsindizes und Schichtdicken sind rechts angegeben. Abbildung nach [111].

In Abbildung 3.4 ist der schematische Schichtstapel einer OLED mit den optischen Verlustkanälen aufgezeichnet. Typische Brechungsindizes und Schichtdicken der einzelnen Bestandteile sind neben dem Stapel angegeben. Nach dem Snellius'schen Brechungsgesetz wird ein Strahl an der Grenzfläche zwischen zwei Materialien mit unterschiedlichen Brechungsindizes gebrochen. [112]

$$n_1 \sin(\theta_1) = n_2 \sin(\theta_2) \quad (3.3)$$

Licht, welches in der OLED entsteht, wird also beim Übergang von den organischen Schichten zum Glassubstrat und zur Luft jeweils vom Lot weggebrochen, da es sich um Übergänge von einem optisch dichteren in ein optisch dünneres Medium handelt. Ab einem kritischen Einfallswinkel, wenn der Austrittswinkel größer als 90° wäre, findet Totalreflexion statt, was zu Wellenleiter-Moden im Glassubstrat (WL_{Substrat}) führt. Diese Moden werden durch die nicht perfekte Reflexion an den OLED-Schichten gedämpft und können die OLED über die Substratkanten verlassen. Da die Effizienz einer OLED in der Regel nur Licht berücksichtigt, welches das Substrat in Vorwärtsrichtung verlässt, sind Substratmoden ein Verlustkanal. Wellenleitermoden können sich außerdem in den Halbleiterschichten der OLED und der transparenten Indiumzinnoxid-Elektrode (ITO) ausbreiten ($WL_{\text{Organik/ITO}}$). Weil die Schichtdicken hier in der Größenordnung der Wellenlänge des Lichts sind, kann geometrische Optik nicht zur Beschreibung verwendet werden. Daher wird dieser Verlustkanal mithilfe der Wellenvektoren simuliert. Diese Moden werden ebenfalls entlang ihrer Propagierungsrichtung gedämpft und können die OLED über die Kanten verlassen. Ein weiterer Verlustkanal ist das Koppeln in

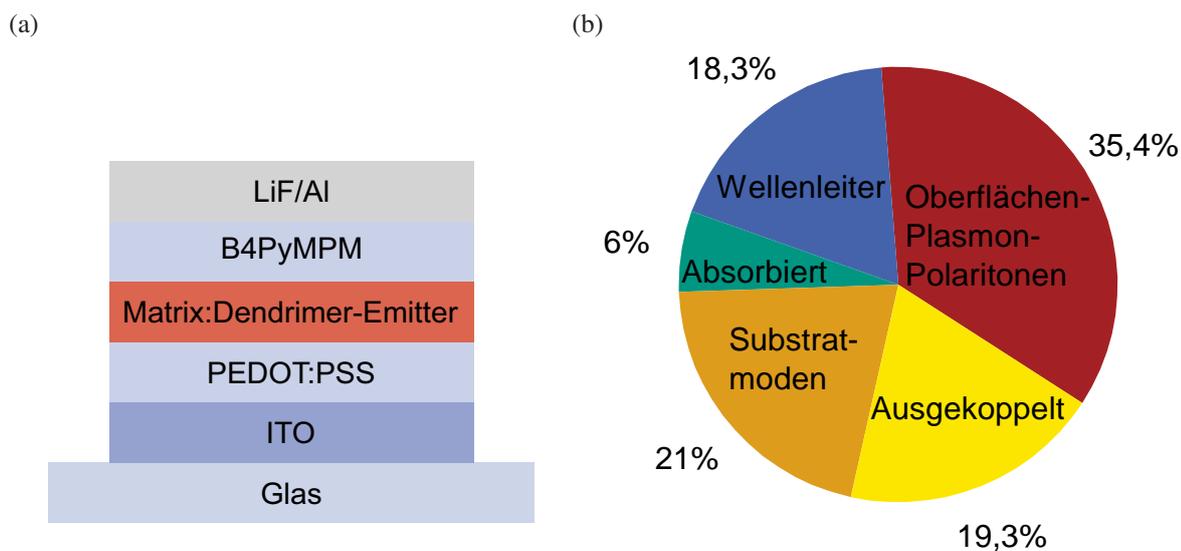


Abbildung 3.5: (a) Simulierte OLED-Architektur. (b) Optische Kanäle in welche die Leistung beim Betrieb einer OLED eingekoppelt wird. Die Simulation geht von einer isotropen Ausrichtung der Übergangsdipolmomente der Emitter aus. Abbildung genehmigt von A. Tangemann nach [115].

Oberflächen-Plasmon-Polaritonen (engl. *surface plasmon polariton*, SPP) [113]. SPP sind abklingende elektromagnetische Wellen an der Grenzschicht zwischen einem Metall und einem Dielektrikum oder einem Halbleiter mit geringer Zustandsdichte. Der Name ergibt sich aus der Kopplung von oszillierenden Elektronen im Metall (Plasmon) und einer elektromagnetischen Welle, was einem Polariton entspricht [114]. Diese abklingenden Wellen können an einer homogenen Grenzfläche keine Photonen mehr in den Raum absenden.

Die Ergebnisse der optischen Simulation einer OLED mit der Architektur laut Abbildung 3.5a sind in Abbildung 3.5b dargestellt.² Hierbei werden nur 19,3 % der erzeugten Photonen tatsächlich ausgekoppelt. Den größten Verlustmechanismus stellen die SPP dar, gefolgt von Substratmoden und Wellenleiter-Moden in den Halbleiter-Schichten. Ein geringer Teil geht durch parasitäre Absorption im Schichtstapel verloren. Substratmoden lassen sich beispielsweise durch Mikrolinsen auskoppeln [116]. Um die internen Wellenleiter-Moden auszukoppeln, können Streupartikel [117] oder periodische Gitterstrukturen [118] verwendet werden. Die SPP lassen sich durch Emitter mit horizontal zum Substrat ausgerichteten Übergangsdipolmomenten reduzieren [119]. Ein organisches Molekül kann man sich als eine Dipol-Antenne vorstellen. Der Dipol entsteht hierbei durch unterschiedliche Aufenthaltswahrscheinlichkeiten von Elektron und Loch im angeregten Molekül. Bei strahlender Rekombination wird ein Großteil der optischen Leistung senkrecht zum Übergangsdipol ausgesendet. Liegen diese nun parallel zum Substrat, so

² Die Simulation wurde von Andreas Tangemann im Rahmen seiner Masterarbeit mit der Software „Setfos“ (Fluxim AG) durchgeführt.

wird mehr Leistung in Vorwärtsrichtung abgestrahlt. Durch eine Kombination mehrerer Auskopplungstechniken konnten bereits EQEs von über 50 % erzielt werden [120]. Für eine isotrope Ausrichtung der Emitter ohne zusätzliche Auskopplungsstrukturen beträgt die maximale EQE 20 bis 25 % [121].

3.3 Materialien

Nachfolgend werden die Materialien vorgestellt, welche für die OLED-Herstellung in dieser Arbeit verwendet wurden.

3.3.1 Elektroden

Als transparente Elektrode wird Indiumzinnoxid (engl. *indium tin oxide*, ITO) eingesetzt. ITO ist ein transparentes Metalloxid, welches eine hohe Transmission > 85 % im sichtbaren Bereich aufweist. Durch einen geringen Flächenwiderstand von $12 \Omega_{\square}$ eignet es sich hervorragend als Elektrode und wird auch industriell in OLED-Displays verwendet. Die Austrittsarbeit von ITO hängt stark von der Oberfläche und deren Behandlung ab. Sie kann Werte zwischen 4,3 und 5,1 eV annehmen [122–124]. Vor allem die Behandlung mit Sauerstoff-Plasma oder Ozon führt zu einer größeren Austrittsarbeit. Zum einen liegt das an der Entfernung von Kohlenstoff-Verunreinigungen an der Oberfläche, welche die Austrittsarbeit verringern [123]. Zum anderen lagern sich durch eine Behandlung mit Sauerstoff-Plasma Sauerstoffionen auf der Oberfläche an, was ebenfalls zu einer Erhöhung der Austrittsarbeit führt [124]. Aluminium dient als opake Kathode und hat eine Austrittsarbeit von 4,2 eV, wodurch es sich besser zur Injektion von Elektronen eignet als ITO.

3.3.2 Organische Halbleiter

Eine Besonderheit der organischen Chemie ist, dass sich quasi unendlich viele mögliche chemische Verbindungen ergeben, die halbleitende Eigenschaften zeigen. Im Laufe dieser Arbeit wurden 68 verschiedene Moleküle oder Polymere verwendet. Darunter befanden sich sowohl kommerzielle Materialien, welche zur Optimierung der OLEDs verwendet wurden, als auch neue Emitter und Transportmaterialien. Die Emitter werden in den entsprechenden Ergebniskapiteln vorgestellt. Die in Abbildung 3.6 dargestellten Materialien sind allesamt kommerziell erhältlich und wurden in den OLEDs aus Kapitel 6 und 7 verwendet.

Poly(3,4-ethyldioxythiophen):Poly(styrolsulfonsäure) (PEDOT:PSS) wird als HIL verwendet. PEDOT trägt hierbei eine positive Ladung und PSS ist als Säure in Wasser negativ geladen. Das PSS ist damit das Gegenion zum PEDOT. Durch das PSS ist der entstehende Polyelektrolyt-

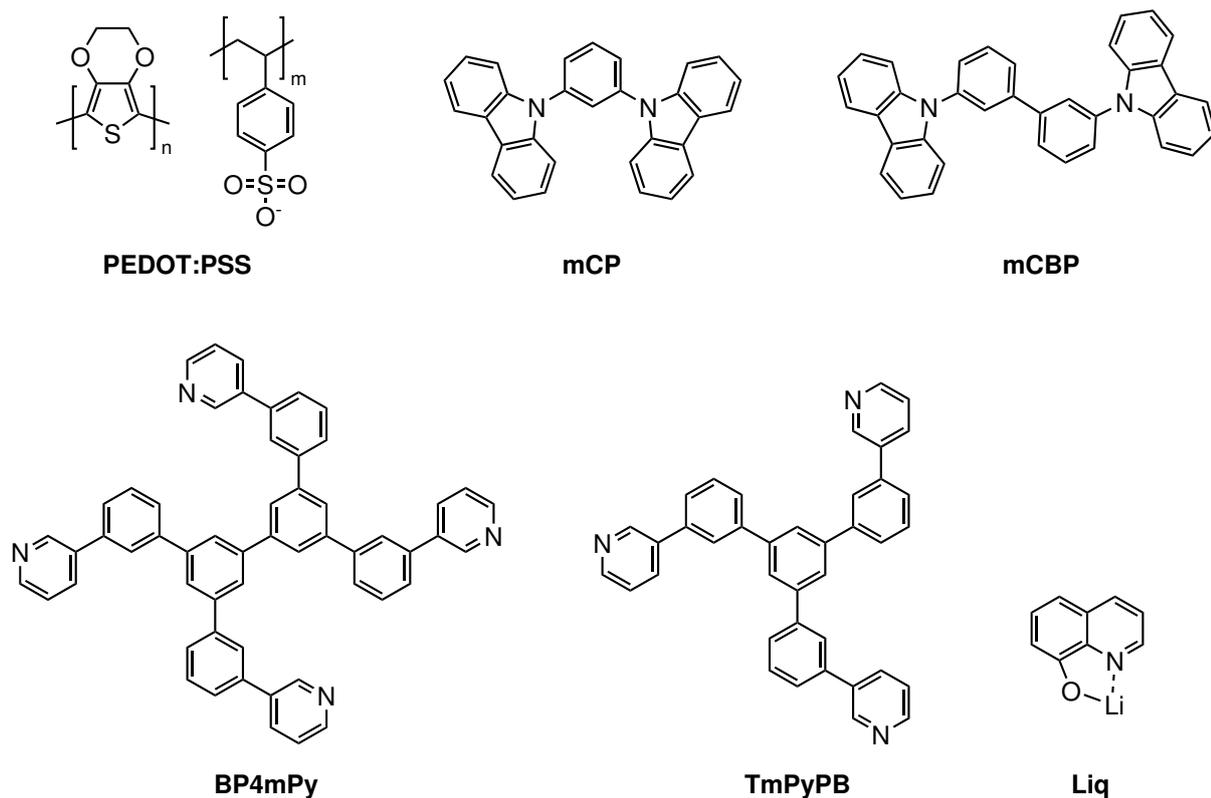


Abbildung 3.6: Chemische Strukturformeln der verwendeten organischen Halbleiter. PEDOT:PSS (HIL), mCP und mCBP (Matrix), BP4mPy und TmPyPB (ETL) und Liq (EIL). Die Bezugsquellen sind im Anhang angegeben.

Komplex stabil in Wasser. Im Feststoff bewirkt das PSS eine sehr starke p-Dotierung des PEDOT, wodurch PEDOT:PSS eine hohe Leitfähigkeit und metallische Eigenschaften erhält. [125]

1,3-Di(9H-carbazol-9-yl)benzol (mCP) und 3,3'-Di(9H-carbazol-9-yl)-1,1'-biphenyl (mCBP) sind Matrix-Moleküle, welche in aufgedampften OLEDs auch als HTL eingesetzt werden [126–128]. Die relevanten Materialeigenschaften sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Beide Materialien zeigen eine höhere Löcher- als Elektronenmobilität. Daher wird sich die Emissionszone in der EML näher an der ETL als der HTL befinden, sodass auf eine HTL zum Blockieren von Elektronen verzichtet werden kann. Eine hohe Triplett-Energie von $> 2,8 \text{ eV}$ beider Moleküle erlaubt auch die Verwendung von tiefblauen Emittern ($2,8 \text{ eV} \hat{=} 442 \text{ nm}$).

Für die ETL wurde 3,3',5,5'-Tetra[(3-pyridyl)-phen-3-yl]biphenyl (BP4mPy) oder 1,3,5-Tri[(3-pyridyl)-phen-3-yl]benzol (TmPyPB) verwendet, welche ähnliche Transportenergien aufweisen. Durch das tiefe HOMO von $-6,7 \text{ eV}$ werden Löcher an der Grenzfläche zur EML effektiv geblockt.

8-hydroxyquinolinolato-lithium (Liq) dient der Injektion von Elektronen aus einer Aluminium-Kathode. Der Funktionsmechanismus wird kontrovers diskutiert. Es wird vermutet, dass Liq

sich zersetzt und elementares Lithium durch das nachfolgende Aufdampfen von Aluminium entsteht. Das Lithium kann durch seine geringe Größe in die ETL diffundieren, wo es eine starke n-Dotierung hervorruft. [129] Die Schichtdicke von Liq beträgt üblicherweise maximal 2 nm, sodass von keiner geschlossenen Schicht ausgegangen werden kann.

Tabelle 3.1: Eigenschaften der verwendeten organischen Halbleiter. Zu den Literaturwerten der Mobilitäten der Löcher μ_h und der Elektronen μ_e ist die elektrische Feldstärke E angegeben, bei der diese gemessen wurden. Die Messungen fanden mittels Flugzeitbestimmung (engl. *time of flight*) statt. In der Literatur finden sich zwar Werte für die Elektronenmobilität des BP4mPy, jedoch lassen sich deren Ursprung und die Messmethode nicht zurückverfolgen. Aufgrund dieses Mangels an Daten werden sie hier nicht gezeigt.

Material	HOMO (eV)	LUMO (eV)	T_1 (eV)	μ_h (cm^2/Vs)	μ_e (cm^2/Vs)	E (V/cm)	Ref.
mCP	-6,0	2,4	2,9	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^4$	[130–132]
mCBP	-6,0	-2,4	2,8	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^5$	[100, 133, 134]
BP4mPy	-6,7	-2,6	2,9	-	-	-	[135, 136]
TmPyPB	-6,7	-2,7	2,8	-	$7 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^5$	[137]

3.4 Herstellung

In diesem Kapitel wird die Herstellung von OLEDs erläutert. Dabei liegt der Fokus auf der Herstellung im Labormaßstab und es wird nur am Rande auf die industrielle Produktion eingegangen.

3.4.1 Rotationsbeschichtung

Die einfachste Methode, um eine homogene Schicht aus einem organischen Halbleiter herzustellen, ist die Rotationsbeschichtung. Schematisch ist das Prinzip in Abbildung 3.7a dargestellt. Die einzige Bedingung hierfür ist eine ausreichende Löslichkeit der Moleküle in einem Lösemittel mit nicht allzu hoher Siedetemperatur. Das zu beschichtende Substrat wird mittels Vakuum an einem Halter fixiert, welcher über einen Motor gedreht werden kann. Nach dem Aufbringen der Lösung mit einer Pipette wird die Rotation gestartet. Durch die Zentrifugalkraft wird die Lösung nach außen beschleunigt. Es bleibt bei ausreichend guter Benetzung ein homogener Nassfilm zurück, welcher typischerweise innerhalb von einigen zehn Sekunden trocknet. Die Rotationsgeschwindigkeit beträgt üblicherweise zwischen 1000 und 5000 Umdrehungen pro Minute (U/min). Zusätzlich muss zu Beginn des Prozesses die Beschleunigung eingestellt werden, die einen Einfluss auf die Homogenität der Schicht haben kann. Bei der Herstellung von

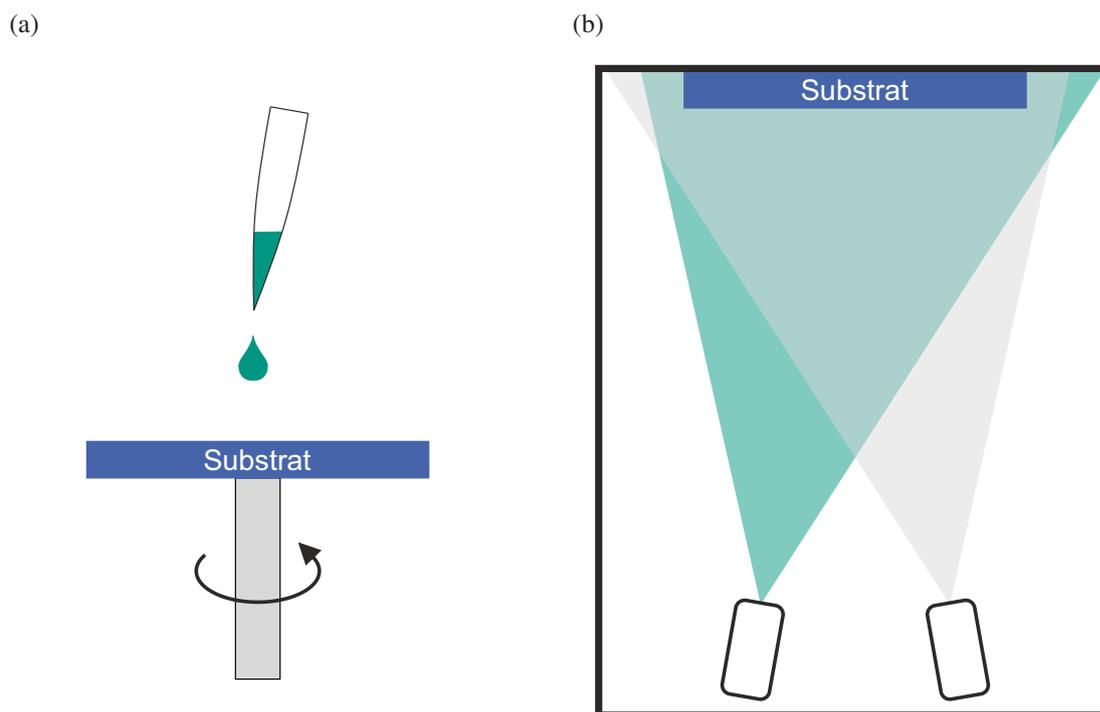


Abbildung 3.7: (a) Schematisches Prinzip der Rotationsbeschichtung. Nach dem Pipettieren der Lösung wird die Rotation gestartet. Dies führt zu einem homogenen Nassfilm und durch anschließende Trocknung zu einem festen Dünnschicht. (b) Prinzip der physikalischen Gasphasenabscheidung. Die Moleküle werden in jeweils einem eigenen Tiegel erhitzt, sodass sie in die Gasphase übergehen. Beim Phasenübergang wird thermische Energie in kinetische Energie umgewandelt. Am Substrat kondensieren die Moleküle wieder. Durch den großen Abstand zum Substrat können die Effusionszellen als Punktquellen angenommen werden. Die zu beschichtende Seite zeigt nach unten. Der Prozess muss im Vakuum stattfinden.

Mischschichten (z.B. Matrix:Emitter) sollte auf eine ähnliche Löslichkeit geachtet werden, da sonst eine Aggregation einer Komponente möglich ist [15]. Der Grund hierfür ist, dass während der Trocknung der Schicht ein Material aufgrund einer geringeren Löslichkeit früher ausfallen könnte. Das führt potenziell zu einer Separation und zu einer inhomogenen Oberfläche. Die Rotationsbeschichtung ist eine einfache Herstellungsmethode für OLEDs im Labormaßstab, aber nicht industriell rentabel, da ein Großteil des teuren Materials durch Wegschleudern verloren geht.

3.4.2 Physikalische Gasphasenabscheidung

Aktuell werden alle kommerziellen Produkte, bis auf wenige Ausnahmen, durch physikalische Gasphasenabscheidung hergestellt. Hier werden die organischen Halbleiter im Hochvakuum ($< 10^{-6}$ mbar) thermisch verdampft und somit aus der Gasphase auf das Substrat abgeschieden. Die wichtigste Voraussetzung dafür ist die thermische Stabilität der verwendeten Moleküle. Da

der Siedepunkt maßgeblich von der Größe der Moleküle abhängt, lassen sich nur niedermolekulare Verbindungen thermisch verdampfen. Ein typisches Limit stellt ein Molekulargewicht von 1000 g/mol dar. Sind die Moleküle schwerer und damit meist auch größer, so besteht die Gefahr der Zersetzung vor Erreichen des Siedepunkts. Der Aufbau ist schematisch in Abbildung 3.7b dargestellt. Die Materialien, welche sich jeweils in einem eigenen Edelstahl- oder Aluminiumoxid-Tiegel befinden, werden über eine Wendel beheizt, sodass sie verdampfen. Anschließend kondensiert das Material am Substrat. Die Quellen werden Effusionszellen genannt. Die Temperatur wird über einen PID-Regler eingestellt. Zur Überwachung der Aufdampftrate befindet sich über jedem Tiegel sowie auf Höhe des Substrates ein Schwingquarz. Die Schwingquarze werden bei ihrer Resonanzfrequenz angeregt, welche sich verschiebt, wenn sich Material darauf ablagert. Über den Toolingfaktor, welcher den Abstand der Schwingquarze zum Substrat korrigiert, und die Dichte des Materials lassen sich somit die Rate und damit die Schichtdicke berechnen. In der Praxis wird die zumeist unbekannte Dichte auf einen Wert von 1 g/cm^3 gesetzt und die Schichtdicke allein durch den Toolingfaktor eingestellt. Hierfür wird eine Testschicht aufgebracht und deren Schichtdicke gemessen.

Zum Aufdampfen der ETL, der EIL und der Metallelektrode wurde in dieser Arbeit ein Clustertool verwendet, welches aus sechs Vakuumkammern besteht, die über eine zentrale Kammer miteinander verbunden sind. Fünf Kammern sind mit jeweils vier Effusionszellen zum Verdampfen organischer Halbleiter ausgestattet. In einer weiteren Kammer können drei unterschiedliche Metalle oder Metallsalze aus Hochtemperatur-Schiffchen verdampft werden. Damit können OLEDs aus insgesamt 20 verschiedenen organischen Molekülen und drei Metallen hergestellt werden, ohne dass ein Material getauscht werden muss. Die Materialien sind entsprechend ihrer Funktion in den Kammern angeordnet, um eine Kontamination in den Schichten zu vermeiden. Elektrontransportmaterialien werden also in einer anderen Kammer abgeschieden als beispielsweise Lochtransportmaterialien. Verunreinigungen in den Prozesskammern können zu einer deutlichen Reduktion der Lebensdauer von OLEDs führen [138].

Industriell werden keine punktförmigen Effusionszellen verwendet, sondern sogenannte Linienverdampfer. Grundsätzlich muss der Abstand zwischen einer Effusionszelle und dem Substrat sehr groß sein, um eine homogene Beschichtung zu erreichen. Bei der in dieser Arbeit verwendeten Anlage werden 99,5 % des verdampften Materials nicht auf das Substrat abgeschieden, sondern auf die Wände der Kammer und die Strukturierungsmaske. Dies ist durch den großen Abstand zwischen Substrat und Tiegel bedingt. Bei Linienverdampfern erreicht durch einen geringeren Abstand ein deutlich größerer Anteil das Substrat und sie sind auch besser für die Produktion in einer Transferstraße geeignet. Außerdem können die Vakuumkammern durch den geringeren Abstand deutlich kleiner realisiert werden. [6]

3.4.3 OLED-Herstellung im Labormaßstab

In diesem Abschnitt wird beschrieben, wie die OLEDs in dieser Arbeit hergestellt wurden. Das verwendete OLED-Layout, auf dem sich vier einzelne OLED-Pixel befinden, ist in Abbildung 3.8 dargestellt.

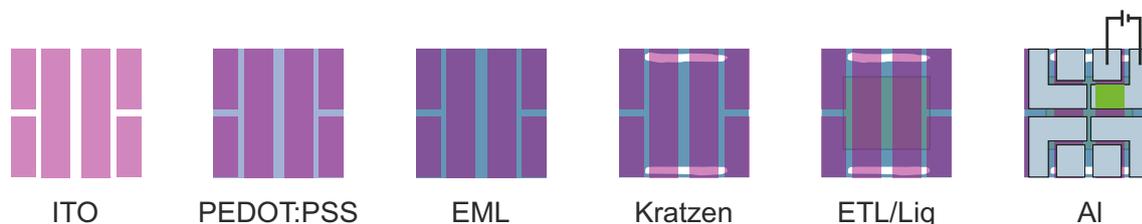


Abbildung 3.8: Verwendetes OLED-Layout. Auf strukturiertes ITO wurden PEDOT:PSS und die EML rotationsbeschichtet. Anschließend wurden die mittleren ITO-Streifen im Randbereich mechanisch freigelegt. Im Clustertool wurden die ETL, Liq und Aluminium aufgedampft. Beim Aufdampfen der organischen Materialien werden die Substrate mit einer Maske abgeschattet, sodass nur der innere Bereich bedampft wird. Durch die Überlappung der ITO- und Aluminium-Elektroden werden vier OLED-Pixel mit jeweils einer Größe von $10,5 \text{ mm}^2$ auf einem Substrat definiert, von denen eines in grün hervorgehoben ist.

Auf Glas gesputtertes ITO wurde käuflich erworben und entweder mittels Photolithographie und anschließendem Ätzen in Salzsäure strukturiert oder gegen Ende der Arbeit bereits vorstrukturiert gekauft (Dongguan Everest).³ Die Photolithographie und die Substrat-Reinigung fand in einem Reinraum der Klasse ISO 6 statt, da selbst kleinste Partikel in den OLED-Schichten mit Dicken von ca. 100 nm zu Kurzschlüssen oder einer inhomogenen Leuchtfläche führen können. Die Substrate wurden zunächst von Hand mit Aceton von größeren Partikeln oder Glassplittern befreit und anschließend für jeweils 10 min in Aceton und 2-Propanol in einem Ultraschallbad gereinigt. Nach der Trocknung der Substrate durch Abblasen mit trockenem Stickstoff wurden diese in einer Plasmakammer (Diener Atto, 200 W) mit Sauerstoff-Plasma für 2 min behandelt. Neben den bereits erwähnten Gründen, nämlich der Entfernung möglicher organischer Rückstände und einer Erhöhung der Austrittsarbeit, führt die Anlagerung von Sauerstoffionen zu einer besseren Benetzung mit polaren Lösemitteln. Da die nachfolgende Schicht aus einem polaren Wasser:Ethanol-Gemisch abgeschieden wurde, ist die Plasmabehandlung für eine homogene Schichtbildung notwendig.

Im Anschluss wurden die OLEDs in eine mit Stickstoff gefüllte Handschuhbox transferiert ($\text{O}_2 < 1 \text{ ppm}$, $\text{H}_2\text{O} < 1 \text{ ppm}$), wo PEDOT:PSS rotationsbeschichtet wurde ($50 \mu\text{l}$, 4000 U/min, 45 s). Die wässrige PEDOT:PSS-Dispersion wurde kurz vor der Rotationsbeschichtung mit unvergälltem Ethanol verdünnt (1:3 v/v). Zur Trocknung der Schicht folgte eine Temperaturbehandlung auf

³ Die Photolithographie wurde von Lukas Jaeger und Andreas Tangemann im Rahmen ihrer Tätigkeit als Hilfswissenschaftler durchgeführt.

einer Heizplatte bei 120 °C für 10 min. Die Schichtdicke betrug ca. 25 nm. Die Materialien der Emissionsschicht wurden mindestens einen Tag vorher in Tetrahydrofuran (THF) mit einer Konzentration von 3 g/l gelöst. Um Mischschichten herzustellen, wurden diese Stammlösungen gemäß ihres Gewichtsanteils vermischt. Bei der Verwendung von THF ist es wichtig, den Rotationsprozess direkt nach dem Pipettieren der gesamten Lösung in die Mitte des Substrates mit maximaler Beschleunigung zu starten. Die Lösung sollte nicht verteilt werden, da das durch den geringen Siedepunkt und den hohen Dampfdruck von THF zu Trocknungsrandern und inhomogenen Schichten führt. Nach der Rotationsbeschichtung (50 µl, 3000 U/min, 45 s) wurde auch diese Schicht für 10 min ausgeheizt, wobei die Temperatur von den verwendeten Materialien abhing. Zur Abscheidung der ETL und der opaken Elektrode wurden die Substrate in einer luftdichten Box in eine weitere Handschuhbox transferiert, welche zum Beladen eines Clustertools dient. Zunächst mussten die ITO-Elektroden in den Randbereichen freigelegt werden, sodass diese später über das aufgedampfte Aluminium kontaktiert werden können. Im Clustertool wurde die ETL mit einer Rate von 1 Å/s bei einem Druck von 10^{-7} mbar thermisch verdampft. Zur besseren Elektroneninjektion wurden anschließend 2 nm Liq (0,1 Å/s) abgeschieden, gefolgt von 50 nm Aluminium. Bei der Metallisierung wurde die Rate für die ersten zehn Nanometer unter 1 Å/s gehalten, um eine mögliche Beschädigung der ETL durch eindringende Aluminium-Atome mit hoher kinetischer Energie zu verhindern. Anschließend wurde die Rate auf 2,5 Å/s erhöht. Abschließend wurden die fertigen OLEDs wieder luftdicht in eine weitere Handschuhbox zur Charakterisierung eingeschleust. Die gesamte Herstellung und Charakterisierung fand also unter Ausschluss von Sauerstoff und Wasser statt.

4 Messtechnik

Ein großer Teil dieser Arbeit basiert auf unterschiedlichen Messungen, um die Funktionsweise von OLEDs und die Eigenschaften der verwendeten Moleküle zu verstehen. Im Folgenden sind die Messtechniken beschrieben, welche zur Untersuchung von organischen Halbleitern und Leuchtdioden verwendet wurden. Hier werden neben den messtechnischen Grundlagen die Messunsicherheiten und die Aussagekraft der einzelnen Techniken thematisiert.

4.1 Messunsicherheit

Messergebnisse sollten immer mit einer Unsicherheit angegeben werden, sodass deren Zuverlässigkeit und Vergleichbarkeit nachvollziehbar ist. Die folgenden Definitionen und Handlungsanweisungen sind dem Leitfaden „Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement“ entnommen [139]. Messunsicherheit (engl. *uncertainty in measurement*) bedeutet, dass immer eine gewisse Unsicherheit darüber besteht, ob der gemessene dem tatsächlichen Wert entspricht. Das ist insbesondere beim Vergleich von Effizienzen wichtig.

Die Messunsicherheit darf nicht mit einem Messfehler verwechselt werden. Wenn systematische Messfehler korrigiert werden, tragen sie nicht zur Unsicherheit bei. Bei einer großen Messunsicherheit kann der Messwert also dem tatsächlichen Wert trotzdem sehr nahe sein, denn die Unsicherheit sagt nichts über den Fehler in einer Messung aus. Allerdings lässt sich nicht sagen, dass der gemessene Wert mit hoher Wahrscheinlichkeit dem tatsächlichen Wert entspricht. Auch besteht ein Unterschied zwischen Reproduzierbarkeit und Messunsicherheit. Eine hohe Reproduzierbarkeit besagt, dass eine wiederholte Messung am Prüfobjekt immer wieder zum gleichen Ergebnis führt. Hier sind aber keine systematischen Fehler berücksichtigt, sodass eine hohe Reproduzierbarkeit nicht mit einer geringen Messunsicherheit einhergehen muss. Die Reproduzierbarkeit ist ein notwendiges Kriterium für eine geringe Messunsicherheit.

Die Vorschriften zur Bestimmung von Unsicherheiten werden in Kategorie A oder B eingeteilt. Werden sehr viele Messungen durchgeführt und sind keine systematischen Fehler vorhanden, so kann die Unsicherheit über statistische Methoden, beispielsweise über die Ermittlung einer Standard-Abweichung mit entsprechendem Freiheitsgrad, angegeben werden (Kategorie A). Die Kategorie B bezeichnet Methoden, welche nicht durch viele Messungen am Prüfobjekt statistisch dargestellt werden können. Darunter fallen beispielsweise Bestimmungen von Unsicherheiten,

welche in früheren Messungen bestimmt wurden, Herstellerspezifikationen oder Unsicherheiten von Kalibriernormalen.

Die in dieser Arbeit bestimmten Unsicherheiten werden größtenteils der Kategorie B zugeordnet. Die Messungen an ausgewählten Proben wurden sehr häufig und systematisch durchgeführt, um daraus auf die Unsicherheit für nachfolgende Messungen zu schließen. Dadurch reduziert sich der Zeitaufwand bei späteren Messungen. Es gibt zwei mögliche Notationen der Unsicherheit: die absolute Messunsicherheit (bspw. $1\text{ A} \pm 1\text{ mA}$) und die relative Messunsicherheit ($1\text{ mA}/1\text{ A} = 0,1\%$). Die Aussage beider Notationen ist identisch.

4.2 Lumineszenz-Spektroskopie

Zur Charakterisierung der OLED-Materialien ist es essentiell, die Emissionseigenschaften zu untersuchen. Dazu gehören im Wesentlichen das Emissionsspektrum, die Photolumineszenz-Quantenausbeute und die Lumineszenz-Lebensdauer. Da viele Prozesse die Effizienz einer OLED limitieren können, werden die Eigenschaften der Moleküle zunächst unabhängig von der Bauteil-Physik untersucht. Im Fluoreszenzspektrometer Edinburgh Instruments FS5, welches in dieser Arbeit verwendet wird, können sowohl Dünnschichten als auch Lösungen vermessen werden. In Abbildung 4.1 ist eine schematische Abbildung des Aufbaus dargestellt.

Zur Untersuchung der stationären Photolumineszenz lässt sich die Emission einer Xenonlampe mithilfe eines Monochromators spektral zerlegen. Mit dieser monochromatischen Strahlung wird die Probe angeregt. Um Schwankungen der Lampe zu korrigieren, wird eine Monitor-Photodiode verwendet. Ein weiterer Monochromator vor dem Photomultiplier Tube, welcher als Detektor

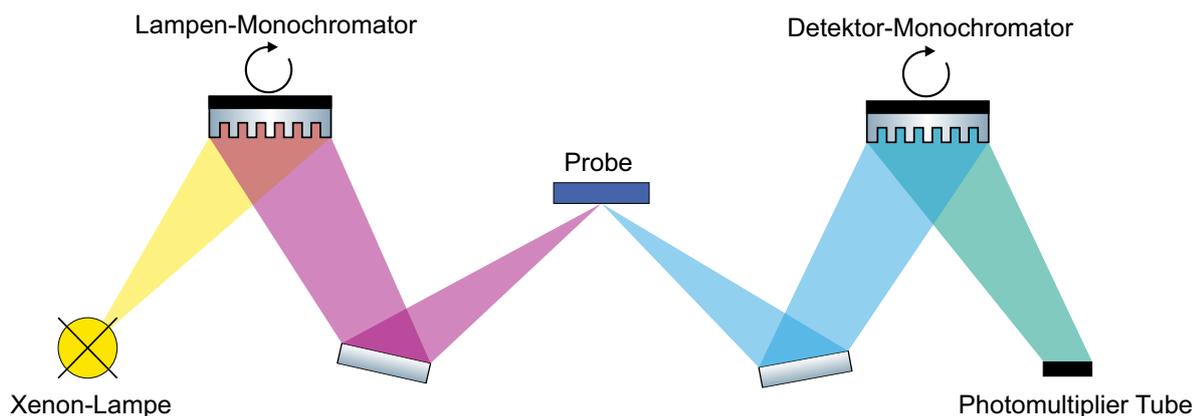


Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau eines Fluoreszenzspektrometers. Die breitbandige Strahlung einer Xenon-Lampe wird durch einen Monochromator spektral zerlegt und auf die zu messende Probe fokussiert. Zur Messung der Photolumineszenz wird die emittierte Strahlung wiederum mit einem weiteren scannenden Monochromator auf einen Photomultiplier Tube fokussiert.

fungiert, lässt sich ebenfalls variieren, um die spektral aufgelöste Photolumineszenz zu messen. Somit können sowohl Emissionsspektren (Detektor-Monochromator scannend) als auch Anregungsspektren (Lampen-Monochromator scannend) gemessen werden. Die höheren Ordnungen der Monochromatoren werden mit entsprechenden Hoch- oder Tiefpassfiltern unterdrückt. Die Sensitivität des Detektors ist Werks-kalibriert und wurde im Laufe dieser Arbeit mit einer Halogenlampe überprüft. Die spektrale Kalibrierung des Detektor-Monochromators wurde mittels einer Neon-Niederdruck-Lampe bestätigt. Mit einem Transmissionsdetektor (Si-Photodiode) kann außerdem die Absorbanz von Lösungen und Filmen gemessen werden. Die Probenkammern sind austauschbar und es stehen ein Feststoffhalter, ein Küvettenhalter, eine Ulbricht-Kugel und ein Kryostat zur Verfügung.

4.2.1 Photolumineszenz-Quantenausbeute

Um die Eignung eines Moleküls als Emitter in einer OLED zu untersuchen, muss die Photolumineszenz-Quantenausbeute (PLQY) bestimmt werden. Die PLQY beschreibt das Verhältnis aus emittierten zu absorbierten Photonen und sollte im besten Fall 100 % betragen. Die Messung ist in einer Ulbricht-Kugel (U-Kugel) möglich. Dabei handelt es sich um eine Hohlkugel, die mit Polytetrafluorethylen (PTFE) beschichtet und hoch reflektierend ist. Die U-Kugel besitzt zwei Öffnungen, eine für den Anregungsstrahl und eine für den Detektor. Die Öffnung des Detektors ist mit einer Blende versehen, sodass nur Photonen auf den Detektor treffen, die vorher in der Kugel reflektiert wurden. Zur Messung der PLQY wird zunächst eine Emissionsmessung mit einem unbeschichteten Quarzsubstrat in der Kugel durchgeführt. Es wurde Quarz als Substrat verwendet, da sich gezeigt hat, dass normales Glas bei 340 nm zu stark absorbiert. Sowohl während der Referenz- als auch während der Probenmessung muss der Anregungsstrahl mit gemessen werden. Im Anschluss wird die Probe in der Kugel vermessen. Aus der Differenz beider Kurven in Abbildung 4.2a lassen sich sowohl der Anteil absorbiertes als auch emittierter Photonen berechnen.

Da beide Messungen sequentiell stattfinden, ist eine hohe Reproduzierbarkeit nötig. Um diese zu überprüfen, wurden viele Messungen mit der gleichen Probe durchgeführt, wobei die Probe nicht bewegt wurde. Die Reproduzierbarkeit lag bei 1 % (relative Unsicherheit, daher ohne \pm , siehe Kapitel 4.1). Mehrere Messungen mit Wechseln der Probe ergaben ebenfalls eine relative Abweichung von ca. 1 %, welche möglicherweise auf die Reproduzierbarkeit des Spektrometers zurückzuführen ist. Da allerdings nicht eindeutig ist, ob beide Unsicherheiten unkorreliert sind, wird von einer Reproduzierbarkeit von 2 % ausgegangen. Die Unsicherheit der PLQY hängt demnach stark von der Absorption der Probe ab. Beträgt diese nur 10 %, so entsteht allein durch die Reproduzierbarkeit der Messung eine Unsicherheit von 20 %. Entsprechend ergibt sich bei

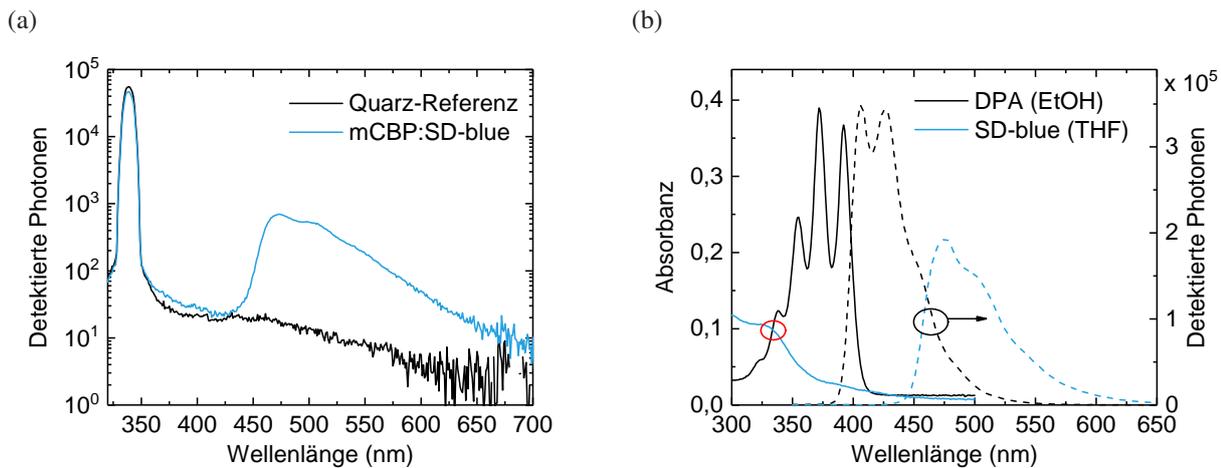


Abbildung 4.2: (a) PLQY-Messung an einem Film auf Quarz in der Ulbricht-Kugel. Für die Referenzmessung befindet sich nur ein Quarzsubstrat in der U-Kugel (schwarz). Bei der Messung mit einer Probe (blau) erkennt man eine geringe Reduktion der detektierten Photonen bei 340 nm, was der Absorption der Probe entspricht. Zwischen 450 nm und 700 nm emittiert SD-blue. Bei 400 nm ist schwache Emission von mCBP zu sehen. Aus der Differenz der beiden Kurven lässt sich die PLQY berechnen. (b) PLQY-Messung in Lösung mit der Substitutionsmethode. Die Absorbanz beider Lösungen (durchgezogene Linien) wird auf ungefähr 0,1 eingestellt (rot markiert). Bei dieser Wellenlänge werden beide Lösungen angeregt und die Emission mit den gleichen Messparametern vermessen (gestrichelte Linien).

einer typischen Absorbanz von 0,1, was einer Absorption von 20 % entspricht, eine Unsicherheit in der PLQY von 10 % des angegebenen Wertes (Bsp: $PLQY = 30\% \pm 3\%$). Um die Konfidenz zu erhöhen, wurden grundsätzlich mehrere Messungen durchgeführt.

Zur Messung der PLQY in einer Lösung können auch Küvetten in der U-Kugel montiert werden. Jedoch hat sich gezeigt, dass auch baugleiche Küvetten sehr verschieden absorbieren, was zu absoluten Fehlern in der PLQY von bis zu 30 % führte. Aufgrund der zeitlich schwankenden Reproduzierbarkeit kann die selbe Küvette nicht für die Referenz und die Probe verwendet werden. Daher wurde die Substitutionsmethode nach Morris et al. angewendet [140]. Hierfür wird ein Molekül mit bekannter PLQY als Referenz in geringer Konzentration gelöst (Absorbanz $< 0,1$) und gegen die zu untersuchende Probe mit ähnlicher Absorbanz vermessen. Die Messungen werden in der Küvetten-Probenkammer unter einem Messwinkel von 90° zum Anregungsstrahl mit gleicher Anregungswellenlänge und gleichen Messparametern durchgeführt. Die Absorbanz sollte möglichst gleich sein, um Änderungen in der Emission durch geometrische Effekte zu minimieren. Die PLQY wird dann aus den Emissionsspektren von Probe φ_P und Referenz φ_{Ref} sowie der Transmission T bei der Anregungswellenlänge wie folgt berechnet:

$$PLQY_P = PLQY_{Ref} \cdot \frac{\int \varphi_P(\lambda) d\lambda \cdot (1 - T_P) \cdot n_P^2}{\int \varphi_{Ref}(\lambda) d\lambda \cdot (1 - T_{Ref}) \cdot n_{Ref}^2} \quad (4.1)$$

Da Referenz und Probe häufig in unterschiedlichen Lösemitteln vorliegen, wird die aus der Küvette ausgekoppelte Emission durch den Brechungsindex n korrigiert [141]. In dieser Arbeit wurde 9,10-Diphenylantracen (DPA) als Referenz verwendet, welches eine PLQY von 95 % in Ethanol aufweist [140]. Der Vorteil in der Verwendung von DPA liegt in der PLQY nahe 100 %. Reabsorbierte Photonen werden größtenteils wieder emittiert, sodass Reabsorptionseffekte keine große Rolle spielen [142]. Der Nachteil liegt in der starken Struktur des Absorptionsspektrums. Ein kleiner Wellenlängenfehler in der Anregung kann zu einer deutlich veränderten Absorption führen. Aus diesem Grund wurde die Absorbanz während der Emissionsmessung mit dem Transmissionsdetektor überwacht. In Abbildung 4.2b ist eine beispielhafte PLQY-Messung dargestellt. Die Absorbanz wurde über die Konzentration der Moleküle auf 0,1 bei einer Wellenlänge von 334 nm eingestellt. Ebenfalls abgebildet sind die entsprechenden Emissionsspektren bei der Anregung mit dieser Wellenlänge. Die Unsicherheit der PLQY in einer Lösung hängt von der Reinheit des Referenzmaterials, von den verwendeten Lösemitteln sowie dem Literaturwert der Referenz ab. Weil Messungen in einer Lösung in dieser Arbeit eine geringe Rolle spielen, wurde die Unsicherheit nicht im Detail untersucht und eine obere Grenze von 10 % des angegebenen Wertes angenommen [143].

4.2.2 Transiente Photolumineszenz

Viele Prozesse in organischen Halbleitern, wie eine Aggregation, Exzitonen-Übergänge oder Exzitonen-Diffusion lassen sich durch eine Messung der Exzitonen-Lebensdauer nachweisen. Hierfür wird statt der Xenonlampe eine gepulste LED (340 nm, 1 ns Pulslänge) als Anregung verwendet. Zur Messung der Abklingzeit gibt es zwei verschiedene Messmethoden: MCS und TCSPC. Im Vielkanalanalysator-Modus (engl. *multi channel scaling*, MCS) wird die Zeit nach dem Puls in verschiedene Kanäle mit einer definierten Dauer aufgeteilt. Der Analysator zählt dann die Anzahl detektierter Photonen in einem Zeitfenster. Durch Addition über viele Pulse entsteht so ein zeitaufgelöster Verlauf der Emission. Die minimale Kanalbreite ist auf 10 ns begrenzt. Damit lassen sich Phosphoreszenz-Lebensdauern ab hundert Nanosekunden messen. Für eine höhere Zeitauflösung, also beispielsweise zur Messung von Fluoreszenz im unteren Nanosekunden-Bereich, wird die Methode zeitaufgelöste Einzelphotonen Zählung (engl. *time correlated single photon counting*, TCSPC) verwendet. Die Emissionszählrate wird sehr niedrig eingestellt, sodass maximal ein Photon in zwanzig Pulsen auf den Detektor trifft. Damit ist die Wahrscheinlichkeit gering, dass zwei Photonen in einer Periode auf den Detektor treffen. Am Detektor wird die Zeit, zu der das Photon eingetroffen ist, sehr genau gemessen. Treffen zwei Photonen in einer Periode auf den Detektor, so wird nur das erste gezählt. Das sollte durch die geringe Emissionsrate vermieden werden. Der limitierende Faktor der Auflösung ist nicht

die Pulslänge der Anregung oder die Anstiegs- und Fallzeit des Detektors. Begrenzend ist der Jitter der Lampe zwischen Trigger und Puls sowie der Jitter des Detektors zwischen dem eintreffendem Photon und dem Start des Spannungsanstiegs. Dadurch lassen sich Photolumineszenz-Lebensdauern bis minimal 300 ps messen. Das liegt daran, dass die Lebensdauer über einen sogenannten Reconvolution-Fit bestimmt wird. Dazu muss die Instrumenten-Antwort (engl. *instrument response function*, IRF) aufgenommen werden. Zur Messung der IRF wird direkt die Anregungs-LED gemessen. Die IRF fließt in den Fit der tatsächlichen Lumineszenz-Lebensdauer mit ein. Bei einem geringem Jitter lassen sich Lebensdauern bestimmen, die kürzer als die Instrumenten-Antwort sind. [144]

Die maximale Zählrate des Detektors liegt bei 1,5 Mio. Zählungen pro Sekunde. Bei einem Dunkelrauschen von 300 Zählungen pro Sekunde lassen sich somit transiente Strahlungsprozesse über drei bis vier Größenordnungen messen. Diese Limitierung ist zu beachten, wenn sowohl schnell als auch langsam strahlende Prozesse gleichzeitig auftreten. Bei der Messung von TADF-Molekülen findet die prompte Fluoreszenz mehrere Größenordnungen schneller statt als die verzögerte. Hier ist die verzögerte Fluoreszenz unter Umständen nicht zu detektieren. Für große Unterschiede in den Lebensdauern sollte mit einem System gemessen werden, welches das zeitliche Sperren der prompten Fluoreszenz ermöglicht. Das ist beispielsweise mit einer iCCD- (*intensified charge coupled device*) oder Streak-Kamera möglich, sodass eine Sättigung des Detektors verhindert wird.

Weil es sich bei dem FS5-Fluoreszenzspektrometer um ein scannendes System handelt, wird die transiente Photolumineszenz nur für einen Spektralbereich gemessen. Um ein zeitaufgelöstes Spektrum zu erhalten, müssen viele Messungen sequentiell bei verschiedenen Wellenlängen durchgeführt werden. Dazu muss bei jeder Wellenlänge für die selbe Zeitdauer gemessen und die Sensitivität des optischen Empfängersystems korrigiert werden. Da eine solche Messung unter Umständen mehrere Stunden dauert, muss am Ende die erste Messung wiederholt werden, um eine Degradation oder zeitliche Veränderung der Probe auszuschließen.

4.2.3 Transiente Elektrolumineszenz

Das Fluoreszenzspektrometer kann auch zur Messung von OLEDs im Pulsbetrieb verwendet werden. Hierfür werden Leitungen in die Probenkammer verlegt, mit denen die OLED kontaktiert werden kann. Die OLED wird mit einem Funktionsgenerator (Keysight 81150A) betrieben, welcher frei programmierbare Spannungsfunktionen mit einer Auflösung von 120 MHz bietet. Als Ausgangsimpedanz sollte $5\ \Omega$ gewählt werden, da dies die RC-Zeitkonstante von der OLED und der Spannungsquelle minimiert. Somit wird eine höhere Zeitauflösung in der transienten Elektrolumineszenz ermöglicht. Als Nachteil kommt es jedoch teilweise zu starker Leitungsre-

flexion durch eine Impedanz-Fehlanpassung während der steigenden und fallenden Flanken. Je nach Schichtdicke und entsprechender Kapazität der OLED liegt die RC-Konstante zwischen 40 ns und 100 ns. Fluoreszenz-Lebensdauern lassen sich damit nicht auflösen. Zur Bestimmung der Phosphoreszenz-Lebensdauer ist die Auflösung ausreichend. Die RC-Konstante ist abhängig von der Kapazität der OLED, vom Innenwiderstand der Spannungsquelle und vom Widerstand der Zuleitungen und der Elektroden. Eine weitere Reduktion der RC-Konstante ließe sich durch eine Verringerung der aktiven Fläche der OLED und entsprechend der Kapazität erreichen. Die Spannung über der OLED wird am 1 M Ω -Eingang eines Oszilloskops (Keysight DSO-S 104A) gemessen, um die RC-Effekte zu überwachen. Außerdem ist die Spannung des Funktionsgenerators von der Last-Impedanz abhängig. Für eine eingestellte Impedanz von 10 k Ω entspricht die Spannung über der OLED in der Regel dem angezeigten Wert. Die transiente Elektrolumineszenz wird im MCS-Betrieb aufgezeichnet, wobei der Funktionsgenerator vom Fluoreszenzspektrometer getriggert wird. In diesem Aufbau kann zusätzlich die Photolumineszenz der OLEDs unter Spannung gemessen werden.

4.2.4 Temperaturabhängige Lumineszenz

In einem Flüssig-Stickstoff-Kryostaten (Oxford Instruments DN-V) können sowohl Schichten, als auch komplette OLEDs vermessen werden. Der Kryostat hat einen Temperaturbereich von 77 bis 500 K. Die Proben befinden sich während der Messung im Vakuum ($< 10^{-5}$ mbar). Um einen Kontakt der Proben mit Sauerstoff zu vermeiden, kann der Kryostat in einer Handschuhbox beladen und dort bereits evakuiert werden. Anschließend wird er ins Fluoreszenzspektrometer eingebaut und an eine Turbomolekularpumpe angeschlossen, um das Endvakuum zu erreichen. Zum Herunterkühlen wird flüssiger Stickstoff eingefüllt. Mit einem integrierten PID-Heizer lassen sich automatisierte Photolumineszenz-Messungen durchführen. Alle Messmodi stehen auch bei der Messung im Kryostaten zur Verfügung.

4.3 Photoelektronen-Spektroskopie an Luft und zyklische Voltammetrie

Zur Bestimmung des Ionisationspotentials (IP) eines Materials kann Photoelektronen-Spektroskopie an Luft (engl. *photoelectron spectroscopy in air*, PESA) verwendet werden. Hierbei wird ein Material, welches als Schicht auf einem Substrat abgeschieden wurde, mit monochromatischer UV-Strahlung angeregt. Die Messung findet in Umgebungsluft statt. Falls die Photonenenergie ausreichend groß ist, werden Elektronen aus dem Material herausgelöst und können den Sauerstoff aus der Umgebungsluft ionisieren. Dieser wird durch eine spezielle Elektroden-Geometrie auf einen Detektor beschleunigt. Durch Variation der Photonenenergie wird die geringste Energie bestimmt, bei der Elektronen aus dem Material herausgelöst werden. Dieser Wert wird als

Ionisationspotential angenommen. Da die Messung an Luft stattfindet, sind IPs größer als 6,2 eV schwierig zu messen. Dies entspricht einer Wellenlänge kleiner 200 nm, ab welcher Sauerstoff absorbiert. Das verwendete Gerät Riken Keiki AC-2E ermöglicht eine Bestrahlung mit Energien bis 6,8 eV, wobei der Bereich zwischen 6,2 eV und 6,8 eV aufgrund der Absorption nicht zu kalibrieren ist und nur mit Vorsicht verwendet werden sollte. In einem Metall entspricht das IP der Austrittsarbeit und bei einem organischen Halbleiter ungefähr dem HOMO.

Energieniveaus von organischen Halbleitern können auch durch zyklische Voltammetrie bestimmt werden [145, 146]. Hierbei wird das Material typischerweise in Tetrahydrofuran oder Dichlormethan gelöst. Zwischen zwei Elektroden wird ein variables elektrisches Feld angelegt und der Strom durch die Lösung gemessen. Zum Ausgleich der Ladungen, welche an den Elektroden gesammelt werden, und zum Schließen des Stromkreises, wird zusätzlich ein Elektrolyt hinzugefügt. Anhand von Änderungen im Strom lassen sich die Oxidations- und Reduktionspotentiale des Materials bestimmen. Bei einer Oxidation gibt das Material Elektronen ab und bei einer Reduktion nimmt es Elektronen auf. Diese Potentiale werden in der Regel gegenüber Ferrocen/Ferrocenium referenziert. [147]

Anhand des Oxidationspotentials kann die Lage des HOMOs abgeschätzt werden und anhand des Reduktionspotentials die Lage des LUMOs. Da diese Niveaus allerdings in Lösung gemessen werden, können sie von denen im Feststoff aufgrund von Solvationseffekten oder Aggregation deutlich abweichen. [102]

Allerdings kann mit dieser Methode die Energielücke, also der Abstand zwischen HOMO und LUMO, von Ir-basierten phosphoreszierenden Molekülen abgeschätzt werden. Durch die nicht zu vernachlässigende Absorption der Triplett-MLCT-Zustände lässt sich die Energielücke schlecht anhand der Absorption bestimmen.

4.4 Photometrie – Messung von Licht

OLEDs werden aktuell in Displays eingesetzt und haben in Zukunft auch großes Potential in der Allgemeinbeleuchtung. Zur Beurteilung der Effizienzen und der Helligkeit ist daher die Wahrnehmung des menschlichen Auges wichtig. Aus den radiometrischen Kenngrößen, also beispielsweise der optischen Leistung (in W), lässt sich nicht direkt beurteilen, wie hell eine Lampe im Vergleich zu einer anderen wahrgenommen wird, da dies vom Emissionsspektrum abhängt.

4.4.1 Wahrnehmung und Farbeindruck des Auges

Das menschliche Auge hat sich im Laufe der Evolution an das Sonnenlicht angepasst, sodass die maximale Sensitivität tagsüber bei 555 nm liegt, was genau dem Maximum der spektralen

Bestrahlungsstärke des Sonnenlichts auf der Erde entspricht. In der Definition der Internationalen Beleuchtungskommission (franz. *Comission Internationale de l'Eclairage*, CIE) von 1924 wird zwischen Tag- (photopisch) und Nachtsehen (skotopisch) unterschieden. Die Einteilung in Tag- und Nachtsehen ist durch die zwei verschiedenen Rezeptoren auf der Netzhaut, den Stäbchen und den Zäpfchen, bedingt. Die Definitionen sind in Abbildung 4.3a dargestellt. Ab Leuchtdichten größer 10 cd/m^2 kann reine Helladaption angenommen werden, sodass bei der Bewertung von Lampen die photopische Sensitivität $V(\lambda)$ verwendet wird [148].

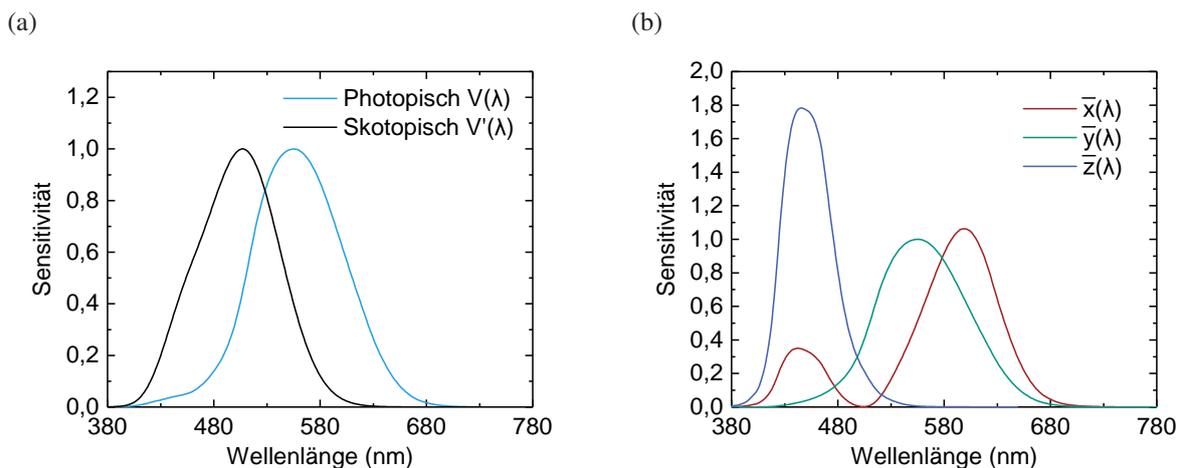


Abbildung 4.3: (a) Definierte Sensitivität des Auges eines Standardbeobachters bei Tag (photopisch, 2° Sichtfeld) und bei Nacht (skotopisch, 10° Sichtfeld). Werte aus [149]. (b) CIE-Normspektralwertfunktionen des Standardbeobachters bei einem Sichtfeld von 2° . Werte aus [150].

Definition und Wahrnehmung von Farbe

Die Stäbchen-Rezeptoren besitzen eine hohe Empfindlichkeit und sind deshalb für das Sehen bei Nacht prädestiniert. Tagsüber nimmt das Auge sichtbare Strahlung vor allem über die Zäpfchen wahr. Davon gibt es drei verschiedene mit jeweils unterschiedlicher spektraler Sensitivität, sodass damit Farben erkannt werden können. Farbe ist ein „durch das Auge vermittelter Sinneseindruck, durch den sich zwei aneinandergrenzende, strukturlose Teile des Gesichtsfeldes bei einäugiger Beobachtung mit unbewegtem Auge allein unterscheiden lassen“ [151]. Auch die Empfindlichkeit der Zäpfchen ist definiert, um den Farbeindruck eines Spektrums bestimmen zu können. Diese Definitionen gehen auf zwei Studien mit insgesamt 17 Probanden zurück [152, 153]. 1931 definierte die CIE ausgehend von diesen Ergebnissen die Sensitivität des menschlichen Auges. Diese Definition beruht auf drei Normspektralwertfunktionen, welche sich jedoch nur grob den drei verschiedenen Zäpfchen des menschlichen Auges zuordnen lassen. Tatsächlich weicht die Definition stark von der Sensitivität der meisten Menschen ab, was unter anderem an der

geringen Probandenzahl lag. Außerdem wurde in den Experimenten eine negative Sensitivität eines Zäpfchens bestimmt, was physikalisch keinen Sinn macht. Das wurde in der Definition korrigiert. Da die Wahrnehmung der meisten Menschen sowieso verschieden ist, spielt das bei der Definition keine große Rolle [154]. Mit den Normspektralwertfunktionen \bar{x} , \bar{y} und \bar{z} lassen sich die Normfarbwerte, welche auch als Tristimulus-Werte bezeichnet werden, wie folgt aus dem Emissionsspektrum φ einer Lampe berechnen: [155]

$$X = k \int \varphi(\lambda) \cdot \bar{x}(\lambda) d\lambda \quad (4.2)$$

$$Y = k \int \varphi(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda) d\lambda \quad (4.3)$$

$$Z = k \int \varphi(\lambda) \cdot \bar{z}(\lambda) d\lambda \quad (4.4)$$

Der Normierungsfaktor k kann bei der Farbberechnung von Lampen beliebig gewählt werden. Aus diesen Normfarbwerten lassen sich nun die Farbkoordinaten der CIE 1931 Farbtafel berechnen: [155]

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad (4.5)$$

$$y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad (4.6)$$

$$z = \frac{Z}{X+Y+Z} \quad (4.7)$$

Dabei gilt $x + y + z = 1$, sodass die Farbe in einem zweidimensionalen Diagramm aufgetragen werden kann. Diese CIE 1931 Farbtafel ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Auf dem Spektralfarbenzug sind die monochromatischen Wellenlängen aufgetragen. Durch Verbinden der Enden mit der Purpurgeraden wird der komplette Farbraum umschlossen. Zusätzlich ist der plancksche Kurvenzug für thermische Strahler eingezeichnet. Das Besondere an diesem Diagramm ist, dass die Farbmischung immer entlang einer Geraden stattfindet. Werden also zwei monochromatische Lichtquellen miteinander gemischt, so können Farborte entlang der Gerade zwischen den Farborten der einzelnen Quellen realisiert werden.

Ähnlichste Farbtemperatur und Farbwiedergabeindex

Thermische Strahler liegen auf dem planckschen Kurvenzug in der CIE 1931 Farbtafel in Abbildung 4.4. Weil es sich bei der Sonne um einen thermischen Strahler handelt, ist es das Ziel künstlicher Beleuchtung, einen Farbort auf diesem Kurvenzug zu erreichen. Lichtquellen, welche einen abweichenden Farbort aufweisen, werden nicht als weiß (unbunt) empfunden, sondern

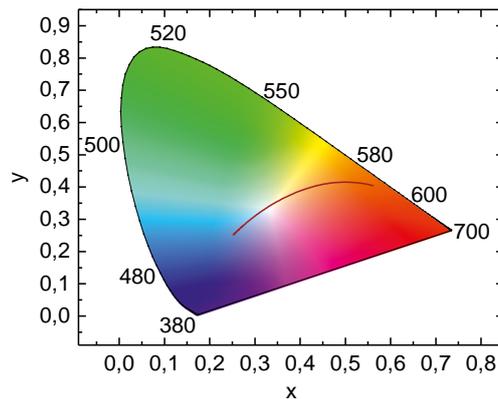


Abbildung 4.4: CIE 1931 Farbtafel. Der plancksche Kurvenzug (rot) zeigt die Farbkoordinaten für thermische Strahler. Für hohe Temperaturen sinkt der x -Wert.

ergeben einen farbigen, bunten Eindruck. Als ähnlichste Farbtemperatur (engl. *correlated colour temperature*, CCT) wird die Farbtemperatur eines planckschen Strahlers angegeben, zu welchem der Farbort den geringsten Abstand hat. Da die Unterscheidbarkeit von Farben, sogenannte MacAdam-Ellipsen, in der CIE 1931 Farbtafel nicht linear mit den Koordinaten skaliert, wird die ähnlichste Farbtemperatur, also der Abstand zum planckschen Kurvenzug, in der UCS-Farbtafel CIE 1960 bestimmt. Die entsprechenden Koordinaten u und v werden wie folgt berechnet: [156]

$$u = \frac{4X}{X + 15Y + 3Z} \quad (4.8)$$

$$v = \frac{6X}{X + 15Y + 3Z} \quad (4.9)$$

Die ähnlichste Farbtemperatur wird dann durch Minimierung von ΔC bestimmt, wobei $(u_k; v_k)$ die Koordinaten der zu kennzeichnenden Lampe und $(u_r; v_r)$ die Koordinaten auf dem planckschen Kurvenzug sind.

$$\Delta C = \sqrt{(u_k - u_r)^2 + (v_k - v_r)^2} \quad (4.10)$$

Der allgemeine Farbwiedergabeindex (R_a) beschreibt auf einer Skala bis 100, wie gut Farben unter Beleuchtung mit einem bestimmten Spektrum wiedergegeben werden können. Der Hintergrund dafür ist, dass ein Farbort auf dem planckschen Kurvenzug beispielsweise auch mit zwei monochromatischen Lichtquellen erreicht werden kann. Wird dieses weiße Spektrum als künstliche Beleuchtung verwendet, so kann das menschliche Auge nur wenige Farben von Objekten unter dieser Beleuchtung unterscheiden. Aus diesem Grund ist die spektrale Reflexion von 14 Testfarben definiert. Für diese Testfarben wird die Farbverschiebung durch die Beleuchtung mit der zu kennzeichnenden Lampe gegenüber der Beleuchtung eines planckschen Strahlers der ähnlichsten Farbtemperatur berechnet. Die genauen Berechnungsvorschriften können in der

Norm DIN 6169-2 nachgelesen werden [156]. Der allgemeine Farbwiedergabeindex R_a wird als Mittelwert der ersten acht Testfarben berechnet. Thermische Strahler wie Halogen- oder Glühlampen haben in der Regel einen Farbwiedergabeindex von $R_a = 100$. Eine ausreichende Farbwiedergabe für die Allgemeinbeleuchtung wird bei $R_a = 80$ angenommen.

4.4.2 Lichttechnische Größen

Wie bereits erwähnt, reicht bei der Charakterisierung von Lampen im sichtbaren Wellenlängenbereich eine Angabe der radiometrischen Größen nicht aus. Die SI-Basiseinheit der Photometrie ist die Candela, was auf lateinisch Kerze bedeutet. „Die Candela, Einheitenzeichen cd, ist die SI-Einheit der Lichtstärke in einer bestimmten Richtung. Sie ist definiert, indem für das photometrische Strahlungsäquivalent K_{cd} der monochromatischen Strahlung der Frequenz $540 \cdot 10^{12}$ Hz der Zahlenwert 683 festgelegt wird, ausgedrückt in der Einheit lm W^{-1} , die gleich cd sr W^{-1} oder $\text{cd sr kg}^{-1} \text{m}^{-2} \text{s}^3$ ist, wobei das Kilogramm, der Meter und die Sekunde mittels h , c und $\Delta\nu_{Cs}$ definiert sind“ [157]. Die Lichtstärke hat das Symbol I_V . Die folgenden Berechnungsvorschriften sind [149] und [158] entnommen. In der Lichttechnik wird in den meisten Fällen die Beleuchtungsstärke E_V gemessen, also das Licht, welches auf eine Detektorfläche trifft.

$$I_V = \frac{E_V \cdot d^2}{\Omega_0} \quad (4.11)$$

Die Lichtstärke lässt sich also aus der Beleuchtungsstärke E_V , dem Abstand zwischen Detektor und Lampe d und dem Raumwinkel Ω_0 berechnen. Die Beleuchtungsstärke kann durch Gewichtung mit der Sensitivität des photopischen Sehens $V(\lambda)$ und anschließender Integration über den sichtbaren Spektralbereich aus der radiometrischen spektralen Bestrahlungsstärke E_R bestimmt werden:

$$E_V = K_{cd} \int E_R(\lambda) \cdot V(\lambda) d\lambda \quad (4.12)$$

$K_{cd} = 683 \text{ cd sr W}^{-1}$ ist dabei das photometrische Strahlungsäquivalent aus der oben zitierten Definition der Candela. Die in alle Raumrichtungen aufintegrierte Lichtstärke wird Lichtstrom ϕ_V genannt. Damit ist das gesamte Licht gemeint, das von einer Lampe emittiert wird. Die Raumrichtung wird über die zwei Winkel α und ϑ festgelegt.

$$\phi_V = \int_{\alpha} \int_{\vartheta} I_V(\alpha, \vartheta) d\vartheta d\alpha \quad (4.13)$$

Die Einheit des Lichtstroms ist Lumen ($\text{lm} = \text{cd sr}$). Aus dem radiometrischen spektralen Strahlungsfluss φ_R in W/nm kann der Lichtstrom, ebenso wie die Beleuchtungsstärke, durch Gewichtung mit der Sensitivität des Auges berechnet werden.

$$\phi_V = K_{\text{cd}} \int \varphi_R(\lambda) \cdot V(\lambda) d\lambda \quad (4.14)$$

Da es sich bei einer OLED um einen Flächenstrahler handelt, muss das ausgestrahlte Licht zusätzlich auf die Fläche bezogen werden. Dies wird Leuchtdichte genannt und kann bei einer Messung normal zur Oberfläche aus der Lichtstärke bestimmt werden. In ausreichend großem Abstand, sodass die leuchtende Fläche A als Punkt angenommen werden kann, lässt sich die Leuchtdichte L_V wie folgt aus der Lichtstärke berechnen:

$$L_V = \frac{I_V}{A} \quad (4.15)$$

Damit ergibt sich als Einheit für die Leuchtdichte cd/m^2 . Unter der Annahme eines lambertschen Strahlers kann die Leuchtdichte auch aus dem Lichtstrom bestimmt werden.

$$L_V = \frac{\phi_V}{\cos(\alpha) \cdot A \cdot \Omega_0} \quad (4.16)$$

Bei einem lambertschen Strahler ändert sich die Leuchtdichte mit dem Kosinus des Betrachtungswinkels α . Dies bedeutet, dass die Leuchtdichte für kleinere Betrachtungswinkel nur abnimmt, da sich die projizierte Fläche A in der Betrachtungsrichtung verkleinert.

4.4.3 Optoelektronische Kenngrößen einer organischen Leuchtdiode

Als Effizienz einer Lampe für die Allgemeinbeleuchtung wird typischerweise die Lichtausbeute η_P in lm/W angegeben. Diese ist das Verhältnis aus Lichtstrom zu elektrischer Leistung:

$$\eta_P = \frac{\phi_V}{P_{\text{el}}} = \frac{\phi_V}{U \cdot I} \quad (4.17)$$

Gemäß der Definition des photometrischen Strahlungsäquivalents ist die maximal erreichbare Effizienz $\eta_P = 683 \text{ lm/W}$ für eine monochromatische Strahlungsquelle der Wellenlänge 555 nm ($540 \cdot 10^{12} \text{ Hz}$). Für andere Wellenlängen sinkt diese gemäß der Sensitivität des Auges. Für eine weiße OLED liegt das theoretische Maximum der Lichtausbeute bei ungefähr 249 lm/W [159].

Um die Einflussfaktoren auf die Effizienz genauer zu verstehen, sind noch weitere Effizienzangaben nötig. Zur Entkopplung der ohmschen Verluste von der Effizienz ist es üblich, die Stromeffizienz zu berechnen, welche die Leuchtdichte pro Stromdichte J angibt.

$$\eta_J = \frac{L_V}{J} \quad (4.18)$$

Durch Kürzen der Flächen ergibt sich als Einheit cd/A .

Unabhängig von der Wahrnehmung des menschlichen Auges ist die externe Quanteneffizienz (EQE), welche das Verhältnis von emittierten Photonen N_{Ph} zu injizierten Elektronen N_e beschreibt.

$$\text{EQE} = \frac{N_{\text{Ph}}}{N_e} \quad (4.19)$$

Die injizierten Elektronen in einem Zeitintervall t können aus dem elektrischen Strom I und der Elementarladung e berechnet werden:

$$N_e = t \cdot \frac{I}{e} \quad (4.20)$$

Aus dem Emissionsspektrum φ in W/nm , welches dem spektralen Strahlungsfluss entspricht, wird die Anzahl emittierter Photonen pro Zeitintervall t durch die Photonenenergie E_{Ph} bestimmt:

$$N_{\text{Ph}} = t \cdot \int \varphi(\lambda) \cdot \frac{1}{E_{\text{Ph}}(\lambda)} d\lambda = t \cdot \int \varphi(\lambda) \cdot \frac{\lambda}{h \cdot c} d\lambda \quad (4.21)$$

h beschreibt das plancksche Wirkungsquantum und c die Lichtgeschwindigkeit. Durch Einsetzen von Gleichung 4.20 und 4.21 in 4.19 ergibt sich für die Berechnung der EQE:

$$\text{EQE} = \frac{\int \varphi(\lambda) \cdot \frac{\lambda}{h \cdot c} d\lambda}{I/e} \quad (4.22)$$

Diese Gleichung dient zur Berechnung der EQE im OLED-Messplatz, welcher in Kapitel 5 vorgestellt wird.

Die relevanten optoelektronischen Kenngrößen einer OLED sind zusätzlich in Tabelle 4.1 angegeben.

Tabelle 4.1: Typische optoelektronische Kenngrößen einer OLED. Farbwiedergabeindex und ähnlichste Farbtemperatur sind nur für weiße OLEDs definiert.

Kenngröße	Symbol	Einheit
Lichtausbeute	η_P	lm/W
Stromeffizienz	η_J	cd/A
Externe Quanteneffizienz	EQE	%
Farbkoordinaten	CIE 1931 ($x; y$)	(1;1)
Farbwiedergabeindex	R_a	1
Ähnlichste Farbtemperatur	CCT	K

5 Entwicklung und Aufbau eines Messplatzes zur Charakterisierung von organischen Leuchtdioden

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Messplatz zur Effizienz- und Lebensdauerbestimmung von OLEDs aufgebaut. Er basiert auf der integralen Messung des Lichtstroms in einer Ulbricht-Kugel. Der Lichtstrom und das Spektrum der OLEDs lassen sich durch den Vergleich mit einem Kalibriernormal mit jeweils bekanntem Lichtstrom und Spektrum bestimmen. In der entwickelten Software werden alle relevanten Effizienzen und die Farbkoordinaten der vermessenen OLEDs berechnet und ausgegeben.

5.1 Komponenten des Messsystems

Alle Geräte des Messaufbaus werden zentral mit einem LabView-Programm gesteuert. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Die elektrische Charakterisierung erfolgt mit einer programmierbaren Strom-Spannungsquelle mit Messfunktion (Keithley 2400, engl. *source measure unit*, SMU). Die Spannung wird über separate Kabel gemessen (4-Punkt), um den Spannungsabfall über den Zuleitungen zu kompensieren. Eine U-Kugel (Gigahertz Optik) in 2π -Konfiguration mit einem Durchmesser von 19 cm dient zum Einfangen des Lichtes, das von der Oberfläche der OLED emittiert wird. Die innere Beschichtung besteht aus PTFE und ist hoch reflektierend ($> 98\%$). Die Kugel ist mit einem Photometer ausgestattet und über eine Faser mit einem Spektrometer (Instrument Systems CAS140CT-151) verbunden. Beide Detektoren sind jeweils mit einem Kosinus-getreuen Diffuser ausgestattet, um die Strahlung von jedem Punkt der Kugeloberfläche einzufangen. Dies reduziert den Fehler bei der Messung von Lampen mit einer stark gerichteten Abstrahlung. Aus dem gleichen Grund befindet sich zwischen der zu vermessenden Lampe (engl. *device under test*, DUT) und den beiden Detektoren eine Blende, um direktes Bestrahlen zu verhindern. Das Photometer wird zur Messung der absoluten Kenngrößen aufgrund der höheren Sensitivität verwendet, was gerade bei geringen Leuchtdichten $< 10 \text{ cd/m}^2$ zu einer deutlich kleineren Messunsicherheit führt. Der Lichtstrom wird ebenfalls aus dem Emissionsspektrum berechnet und abgespeichert, um die Redundanz zu erhöhen und ein Driften der Kalibrierung zu überwachen. Die OLED wird in einem Halter aus PTFE kontaktiert, welcher die Kanten des Substrats abschattet. Das soll gewährleisten, dass nur Emission in Vorwärtsrichtung in der U-Kugel detektiert wird. Da das PTFE in diesem Bereich lediglich eine

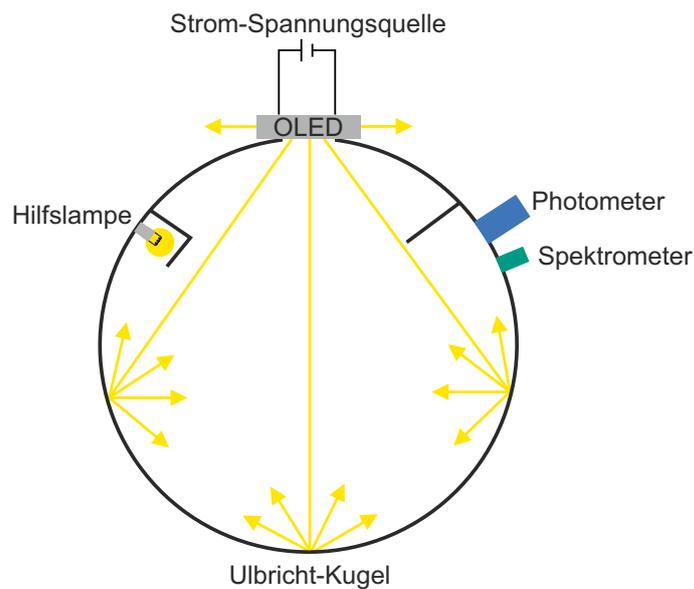


Abbildung 5.1: Schematischer Aufbau des OLED-Messplatzes. Die OLED wird mit einer Strom-Spannungsquelle (SMU) betrieben, welche sowohl die Spannung also auch den Strom vorgeben kann und die jeweils andere Kenngröße misst. Der Lichtstrom wird in einer hoch-reflektierenden Ulbricht-Kugel integral mit einem Photometer gemessen. Dabei kann nur die Emission in Vorwärtsrichtung und keine Emission aus den Substratkanten in die U-Kugel gelangen. Das Emissionsspektrum wird mit einem Array-Spektrometer aufgenommen. Zur Selbstabsorptionskorrektur ist eine Hilfslampe eingebaut. Hoch-reflektierende Blenden verhindern ein direktes Bestrahlen der Detektoren durch die OLED und die Hilfslampe.

Dicke von 1 mm besitzt, reicht diese nicht aus, um die Emission aus den Substratkanten zu blockieren. In Abbildung 5.2a ist deutlich die Emission aus den Substratkanten zu erkennen, welche nicht vom PTFE geblockt wird. Durch ein schwarzes Lackieren der Innenseite des Halters konnte diese unterbunden werden (Abb. 5.2b). Eine erste Version des Halters aus Polyoxymethylen (POM) war trotz hoher Reflexion im sichtbaren Spektralbereich nicht geeignet, da POM starke blaue Fluoreszenz bei einer Absorption von Strahlung < 420 nm aufweist. Der PTFE-Halter zeigt keine messbare Fluoreszenz.

5.2 Korrektur der spektralen Fehlanpassung und der Selbstabsorption

Ein Photometer ist ein Detektor, dessen Sensitivität an die definierte Sensitivität des Auges angepasst ist. Damit können direkt photometrische Größen gemessen werden. Diese Anpassung ist jedoch nicht perfekt, sodass sie zur Reduzierung der Messunsicherheit korrigiert werden sollte. Das wird „Korrektur der spektralen Fehlanpassung“ genannt. Zusätzlich beeinflusst jedes Objekt in der U-Kugel durch seine Absorption die Reflexion des gesamten Systems, da Photonen vielfach in der Kugel reflektiert werden, bis sie auf den Detektor treffen. Diese sogenannte Selbst-

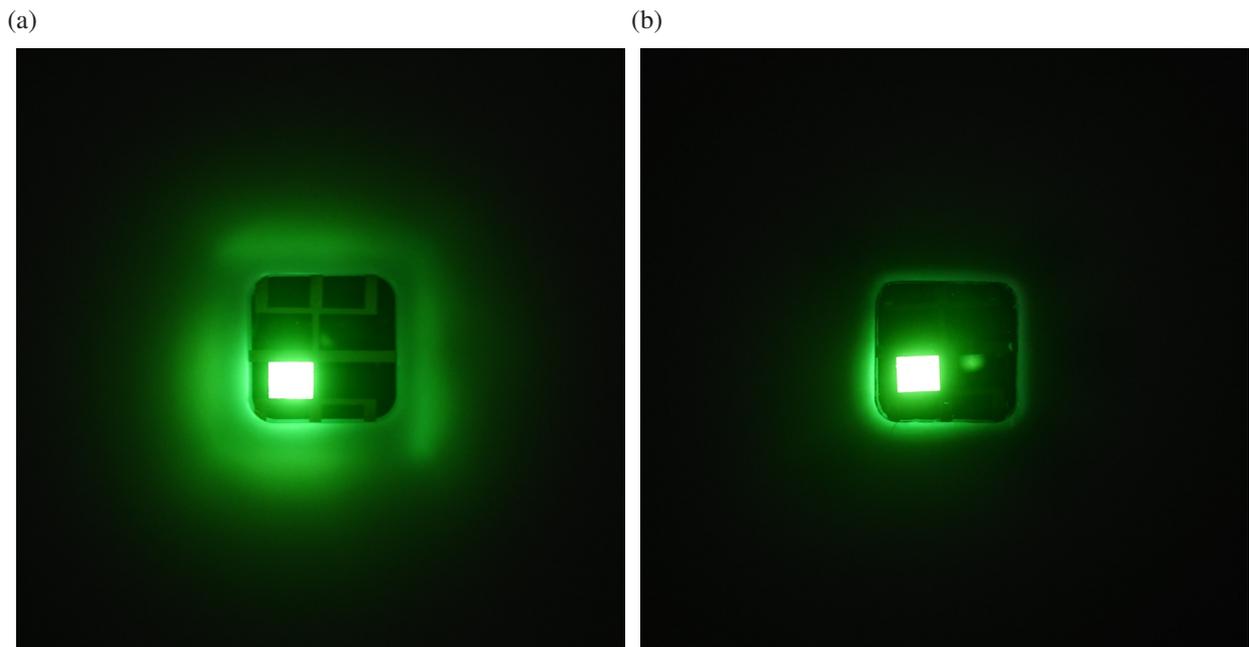


Abbildung 5.2: (a) Emission einer grünen OLED im Halter. Die Strahlung aus den Substratkanten wird vom PTFE nicht komplett blockiert, was zu einem Schein um das Substrat führt. (b) Nach dem Lackieren der Innenseite des Halters mit schwarzem Lack lässt sich keine Strahlung aus den Substratkanten mehr nachweisen.

absorption muss ebenfalls korrigiert werden. Im Folgenden werden die Korrekturfunktionen vorgestellt und hergeleitet.

Der Begriff Photometer wird hier als Kombination aus Kugelantwort und Detektor definiert. Die Kugelantwort beschreibt die spektrale Reflexion der Kugel inklusive der eingebauten zu vermessenden Lampe. Durch diese Definition muss die Kugelantwort nicht separat betrachtet werden, was die Notation erleichtert. Die Sensitivität des Detektors wurde vom Hersteller Gigahertz Optik auf die Kugel abgestimmt, sodass sich in Kombination mit der Kugelantwort (bei offener Kugel) eine $V(\lambda)$ -Anpassung ergibt. Diese entspricht allerdings nicht exakt der Definition. Die mittlere Abweichung gibt der allgemeine $V(\lambda)$ -Fehlanpassungsindex f'_1 an: [160]

$$f'_1 = \frac{\int |S_{\text{Ph}}^*(\lambda) - V(\lambda)| d\lambda}{\int V(\lambda) d\lambda} \quad (5.1)$$

Die Sensitivität des Photometers S_{Ph}^* muss dafür normiert sein, wobei S_{Ph} die Sensitivität in beliebiger Einheit darstellt.

$$S_{\text{Ph}}^* = S_{\text{Ph}} \cdot \frac{\int \varphi_{\text{N}}(\lambda) \cdot V(\lambda) d\lambda}{\int \varphi_{\text{N}}(\lambda) \cdot S_{\text{Ph}}(\lambda) d\lambda} \quad (5.2)$$

φ_N ist das Spektrum des Kalibriernormals. Der Fehlanpassungsindex beträgt bei dem verwendeten Photometer $f'_1 = 4,86\%$. Nach der DIN-Norm zur Messung von LEDs (DIN EN 13032-4:2015) muss bei photometrischen Messungen in einer U-Kugel zwingend eine spektrale Korrektur des Photometers (engl. *spectral mismatch correction factor*, SMCF) durchgeführt werden, falls der $V(\lambda)$ -Fehlanpassungsindex $f'_1 > 3\%$ oder die Farbe der LED nicht weiß ist [161]. Dieser Faktor wird wie folgt berechnet,

$$\text{SMCF} = \frac{\frac{\int \varphi_{\text{DUT}}(\lambda) \cdot V(\lambda) d\lambda}{\int \varphi_{\text{DUT}}(\lambda) \cdot S_{\text{Ph}}(\lambda) d\lambda}}{\frac{\int \varphi_N(\lambda) \cdot V(\lambda) d\lambda}{\int \varphi_N(\lambda) \cdot S_{\text{Ph}}(\lambda) d\lambda}} \quad (5.3)$$

wobei die Spektren des DUT φ_{DUT} , des Kalibriernormals φ_N und die Sensitivität des Photometers S_{Ph} berücksichtigt werden. Eine weitere Bedingung der DIN EN 13032-4:2015 ist die Verwendung einer Hilfslampe (engl. *auxillary lamp*, Aux) in der Kugel zur Korrektur der abweichenden Reflexion von Kalibriernormal und DUT [161]. Die Hilfslampe ist essentiell für die Messung in einer U-Kugel, da ansonsten nur Lampen vermessen werden könnten, die baugleich zum Kalibriernormal sind. Jedes Objekt, das in die Kugel eingebracht wird, verändert die Kugelantwort mitunter dramatisch, was zu Fehlern von über 20 % führen kann (siehe Kapitel 5.3). Für eine Korrektur des Spektrums φ_{DUT} muss das Spektrum der Hilfslampe einmal mit dem DUT ($\varphi_{\text{Aux,DUT}}$) und einmal mit dem Kalibriernormal ($\varphi_{\text{Aux,N}}$) in der U-Kugel aufgenommen werden.

$$\varphi_{\text{DUT}}(\lambda) = \varphi_{\text{DUT,Roh}}(\lambda) \cdot \frac{\varphi_{\text{Aux,N}}(\lambda)}{\varphi_{\text{Aux,DUT}}(\lambda)} \quad (5.4)$$

Das gleiche gilt auch für den Lichtstrom ϕ_{DUT^*} : [160]

$$\phi_{\text{DUT}^*} = \phi_{\text{DUT,Roh}} \cdot \frac{\phi_{\text{Aux,N}}}{\phi_{\text{Aux,DUT}}} \quad (5.5)$$

In der DIN-Norm wird jedoch nur der Fall betrachtet, dass in einer U-Kugel entweder mit einem Photometer oder einem Spektrometer gemessen wird. In diesem Messaufbau sind hingegen beide Detektoren verbaut. Das hat den Vorteil, dass der SMCF des Photometers während der Messung der OLED berechnet werden kann. Das Spektrum muss also nicht separat gemessen werden, was die Messunsicherheit vergrößern würde.

Die Funktion zur Bestimmung des Lichtstroms inklusive der SMCF- und der Hilfslampen-Korrektur wird nachfolgend hergeleitet. Das Messsystem muss zuvor mit einem Kalibriernormal kalibriert werden, dessen Spektrum und Lichtstrom bekannt sind. Alle Lichtströme und Spektren

werden mit dieser Kalibrierung aufgenommen. Die Gleichung 5.5 wird um den SMCF erweitert, um den Lichtstrom ϕ_{DUT} zu berechnen:

$$\phi_{\text{DUT}} = \phi_{\text{DUT,Roh}} \cdot \text{SMCF}_{\text{DUT}} \cdot \frac{\phi_{\text{Aux,N}}}{\phi_{\text{Aux,DUT}}} \quad (5.6)$$

Die Formel für den SMCF ist grundsätzlich bereits in der Gleichung 5.3 beschrieben. Jedoch muss berücksichtigt werden, dass jede Lampe in der U-Kugel die Kugelantwort und damit die spektrale Sensitivität des Photometers S_{Ph} verändert. Zur Erinnerung, die Sensitivität S_{Ph} ist als Kombination aus Detektor und Kugelantwort definiert. Daher wird S_{Ph} durch S_{N} (Kalibriernormal in der Kugel) und S_{DUT} (DUT in der Kugel) ersetzt. Im Folgenden ist es wichtig, dass das Spektrum des DUT φ_{DUT} bereits gemäß Gleichung 5.4 korrigiert wurde und damit dem korrekten Spektrum entspricht. SMCF_{DUT} ergibt sich damit zu:

$$\text{SMCF}_{\text{DUT}} = \frac{\int \varphi_{\text{DUT}}(\lambda) \cdot V(\lambda) d\lambda}{\frac{\int \varphi_{\text{DUT}}(\lambda) \cdot S_{\text{DUT}}(\lambda) d\lambda}{\frac{\int \varphi_{\text{N}}(\lambda) \cdot V(\lambda) d\lambda}{\int \varphi_{\text{N}}(\lambda) \cdot S_{\text{N}}(\lambda) d\lambda}}} \quad (5.7)$$

Die Sensitivität des Photometers lässt sich wieder durch Hilfslampen-Messungen berechnen:

$$S_{\text{N}}(\lambda) = \frac{\varphi_{\text{Aux,N}}(\lambda)}{\varphi_{\text{Aux,Offen}}(\lambda)} \cdot S_{\text{Ph}}(\lambda) \quad (5.8)$$

$$S_{\text{DUT}}(\lambda) = \frac{\varphi_{\text{Aux,DUT}}(\lambda)}{\varphi_{\text{Aux,Offen}}(\lambda)} \cdot S_{\text{Ph}}(\lambda) \quad (5.9)$$

Die Sensitivität S_{Ph} wurde von Gigahertz Optik werksseitig mit offener Kugel kalibriert, sodass eine Hilfslampenmessung mit geöffneter Kugel durchgeführt wird. Geöffnet bedeutet, dass sich kein Objekt in der Messöffnung befindet. Hierbei muss auf eine absolute Abdunklung des Raumes geachtet werden, um Fehler durch Streulicht zu vermeiden. Als nächstes werden die gemessenen Lichtströme der Hilfslampe $\phi_{\text{Aux,N}}$ und $\phi_{\text{Aux,DUT}}$ ebenfalls mit dem entsprechenden SMCF korrigiert.

$$\phi_{\text{Aux,N}} = \phi_{\text{Aux,N,Roh}} \cdot \text{SMCF}_{\text{Aux,N}} = \phi_{\text{Aux,N,Roh}} \cdot \frac{\int \varphi_{\text{Aux,N}}(\lambda) \cdot V(\lambda) d\lambda}{\frac{\int \varphi_{\text{Aux,N}}(\lambda) \cdot S_{\text{N}}(\lambda) d\lambda}{\frac{\int \varphi_{\text{N}}(\lambda) \cdot V(\lambda) d\lambda}{\int \varphi_{\text{N}}(\lambda) \cdot S_{\text{N}}(\lambda) d\lambda}}} \quad (5.10)$$

$$\phi_{\text{Aux,DUT}} = \phi_{\text{Aux,DUT,Roh}} \cdot \text{SMCF}_{\text{Aux,DUT}} = \phi_{\text{Aux,DUT,Roh}} \cdot \frac{\frac{\int \varphi_{\text{Aux,DUT}}(\lambda) \cdot V(\lambda) d\lambda}{\int \varphi_{\text{Aux,DUT}}(\lambda) \cdot S_{\text{DUT}}(\lambda) d\lambda}}{\frac{\int \varphi_{\text{N}}(\lambda) \cdot V(\lambda) d\lambda}{\int \varphi_{\text{N}}(\lambda) \cdot S_{\text{N}}(\lambda) d\lambda}} \quad (5.11)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen 5.7, 5.8, 5.9, 5.10 und 5.11 in Gleichung 5.6 und Vereinfachen ergibt sich folgende Formel zur Berechnung des korrigierten Lichtstroms:

$$\begin{aligned} \phi_{\text{DUT}} = \phi_{\text{DUT,Roh}} \cdot \frac{\phi_{\text{Aux,N,Roh}}}{\phi_{\text{Aux,DUT,Roh}}} \cdot \frac{\int \varphi_{\text{Aux,N}}(\lambda) \cdot V(\lambda) d\lambda}{\int \frac{\varphi_{\text{Aux,N}}^2}{\varphi_{\text{Aux,Offen}}} \cdot S_{\text{Ph}}(\lambda) d\lambda} \cdot \left(\frac{\int \varphi_{\text{Aux,DUT}}(\lambda) \cdot V(\lambda) d\lambda}{\int \frac{\varphi_{\text{Aux,DUT}}^2}{\varphi_{\text{Aux,Offen}}} \cdot S_{\text{Ph}}(\lambda) d\lambda} \right)^{-1} \\ \cdot \frac{\int \varphi_{\text{DUT}}(\lambda) \cdot V(\lambda) d\lambda}{\int \varphi_{\text{DUT}}(\lambda) \cdot \frac{\varphi_{\text{Aux,DUT}}(\lambda)}{\varphi_{\text{Aux,Offen}}(\lambda)} \cdot S_{\text{Ph}}(\lambda) d\lambda} \cdot \left(\frac{\int \varphi_{\text{N}}(\lambda) \cdot V(\lambda) d\lambda}{\int \varphi_{\text{N}}(\lambda) \cdot \frac{\varphi_{\text{Aux,N}}(\lambda)}{\varphi_{\text{Aux,Offen}}(\lambda)} \cdot S_{\text{Ph}}(\lambda) d\lambda} \right)^{-1} \end{aligned} \quad (5.12)$$

Diese Funktion ist in der Messsoftware integriert.

Eine weitere Fehlerquelle bei der Bestimmung des Lichtstroms ist die räumliche Kugelantwort. Eine örtlich ungleichmäßige Kugelantwort wird durch die Blenden und potentielle Verschmutzung oder Inhomogenität der Beschichtung verursacht. Das sorgt dafür, dass die Emission in gewisse Raumwinkel nicht korrekt gewichtet wird. Eine unterschiedliche Abstrahlcharakteristik von Kalibriernormal und DUT kann daher zu einem großen Fehler führen. [162] Als Flächenstrahler zeigen OLEDs typischerweise keine gerichtete, sondern eher eine lambertsche Abstrahlcharakteristik [163, 164]. Da ein Leuchtdichtenormal als Kalibriernormal verwendet wurde, welches ebenfalls eine annähernd lambertsche Abstrahlung besitzt, kann dieser Einfluss vernachlässigt werden.

5.3 Einflüsse der Korrekturen auf die Messunsicherheit

In diesem Kapitel wird betrachtet, wie groß die systematischen Fehler sind, welche durch die Korrekturen der Fehlanpassung und der Selbstabsorption kompensiert werden. Außerdem wird untersucht, ob eine Selbstabsorptionskorrektur für jede einzelne OLED nötig ist oder ob diese über ein Referenz-Bauteil einmalig durchgeführt werden kann.

In Abbildung 5.3a sind die Sensitivitäten des Photometers S_{Ph} und des menschlichen Auges sowie deren relative Abweichung dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die Sensitivität in manchen Wellenlängenbereichen stark von der Definition abweicht. So würde die Effizienz einer schmal-

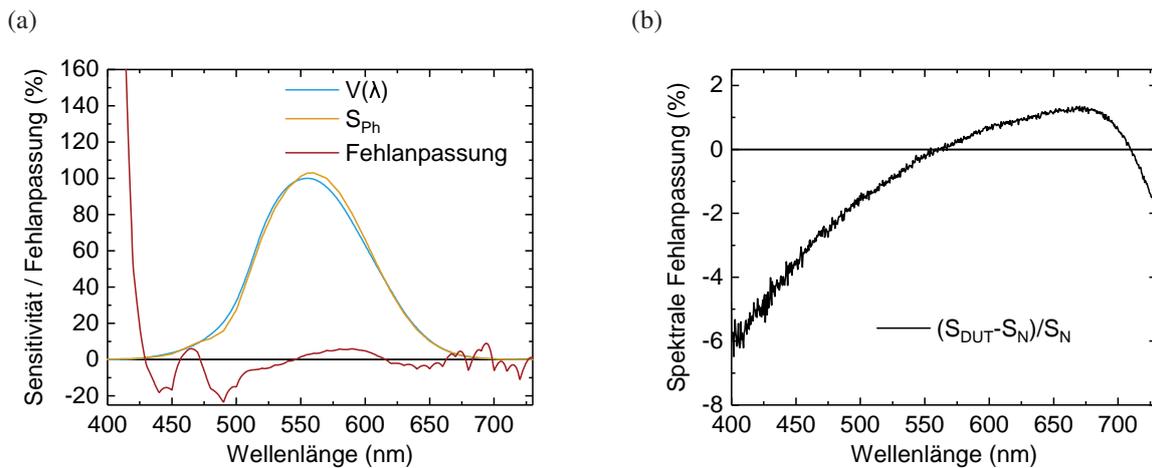


Abbildung 5.3: (a) Sensitivitäten des Photometers und des menschlichen Auges sowie deren Abweichung. (b) Fehler in der spektralen Anpassung des Photometers durch unterschiedliche Reflexion von Kalibriernormal und OLED, normiert auf 555 nm. Ein absolute Abweichung wird hier nicht betrachtet.

bandigen OLED bei 470 nm um fast 20 % unterschätzt, wenn keine Korrektur durchgeführt wird. Unterhalb von 425 nm weichen die Sensitivitäten stark voneinander ab und die Sensitivität des Photometers liegt um bis zu 2000 % (bei 385 nm) über der des Auges. Daher ist hier eine Korrektur unbedingt nötig. Der Einfluss der Selbstabsorption auf die spektrale Fehlanpassung in Abbildung 5.3b ist deutlich geringer. Hier ist die spektrale Fehlanpassung zwischen dem Kalibriernormal und einem Referenz-Substrat im OLED-Halter aus den Hilfslampen-Messungen berechnet und auf 555 nm normiert. Es wird nur die relative spektrale Änderung betrachtet und nicht die absolute Änderung durch die Selbstabsorption. Der blaue und tiefrote Bereich werden zu gering gewertet, mit einer maximalen Abweichung von 7 %. Für eine blaue OLED mit einem Emissionsmaximum bei 473 nm ergibt sich dadurch ein SMCF von 1,04. Das bedeutet, dass die Effizienz ohne eine Korrektur der spektralen Fehlanpassung durch die Selbstabsorption um 4 % unterschätzt wird.

Aus diesen Hilfslampen-Messungen lässt sich auch der absolute Fehler durch die Selbstabsorption bestimmen. In Abbildung 5.4 ist die absolute Abweichung aufgetragen. Diese liegt bei 650 nm bei 28 % und ist über den kompletten Spektralbereich größer als 19 %. Das würde zu einer massiven Überschätzung der OLED-Effizienz führen.

Die Hilfslampe ist eine Halogenlampe und muss vor der eigentlichen Messung 20 min aufwärmt werden, damit der Lichtstrom und das Spektrum konstant sind. Deshalb ist diese Messung sehr zeitintensiv und nicht praktikabel vor der Vermessung jeder einzelnen OLED. Um herauszufinden, ob eine einmalig durchgeführte Korrektur mit einem Referenz-Bauteil für verschiedene OLEDs ausreichend ist, wurden Hilfslampen-Messungen für verschiedene OLED-Architekturen aufgenommen. Die daraus berechneten Abweichungen sind ebenfalls in Abbildung 5.4 dargestellt.

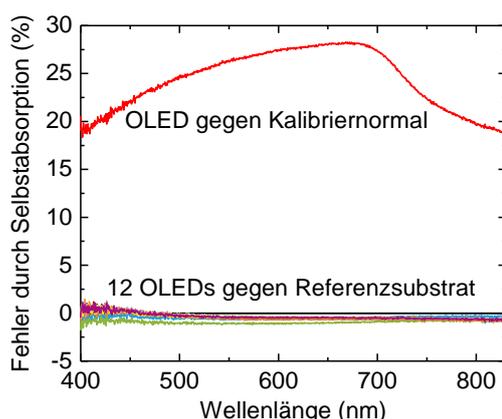


Abbildung 5.4: Relativer Fehler des spektralen Strahlungsflusses durch Selbstabsorption. Da das Kalibriernormal eine größere Fläche und Absorption als eine OLED aufweist, wäre eine Messung ohne Korrektur um über 20 % überschätzt (rot). OLEDs mit unterschiedlichen Architekturen zeigen eine sehr ähnliche Absorption.

Die Daten wurden für zwölf verschiedene OLEDs aufgenommen, welche aus unterschiedlichen Materialien bestehen. Darunter sind sowohl blau, grün als auch rot leuchtende Emitter. Da die Matrix- und Transport-Materialien in der Regel Energielücken > 3 eV aufweisen, gibt es im sichtbaren Bereich kaum Absorption. Alle OLEDs wurden gegen das Referenzsubstrat vermessen, welches nur aus einer strukturierten ITO-Elektrode und einer Silber-Elektrode besteht. Der Fehler durch Selbstabsorption betrug in allen Fällen < 1 %. Das liegt unter anderem daran, dass die Fläche der OLED nur knapp 0,1 % der Kugeloberfläche beträgt. Dies zeigt, dass auf eine Hilfslampen-Messung für jede einzelne OLED verzichtet werden kann. Standardmäßig wurde deshalb die Hilfslampenmessung mit dem Referenzsubstrat verwendet.

Um die Qualität der Korrektur der spektralen Fehlanpassung des Photometers zu überprüfen, wurden die Messdaten von 55 OLEDs systematisch untersucht.¹ Diese OLEDs basieren auf 25 verschiedenen Emitttern und sind teilweise gemischt, um eine weiße Emission zu erzeugen. Für alle OLEDs wurden die Lichtstrom-Messungen durch das Photometer und das Spektrometer miteinander verglichen. In Abbildung 5.5a ist die prozentuale Abweichung des Lichtstroms, welcher mit dem Spektrometer bestimmt wurde, in Abhängigkeit der Emissionsfarbe aufgetragen. Hier fällt zunächst die geringe absolute Abweichung aller Messwerte auf, welche kleiner 1,5 % beträgt. Jedoch ist ein Trend über die Emissionsfarbe sichtbar, was für einen systematischen Fehler spricht. Im blauen Bereich werden höhere Lichtströme mit dem Spektrometer gemessen und im roten Spektralbereich geringere. Dies könnte auf das Streulicht im Spektrometer zurückzuführen sein. An einem sehr ähnlichen Spektrometer (CAS140CT-156) wurde der Streulichtfehler bei der Vermessung einer Halogenlampe ermittelt. Mithilfe von Messungen mit Hochpassfiltern lässt

¹ 18 OLEDs wurden von Andreas Tangemann im Rahmen seiner Masterarbeit hergestellt und vermessen.

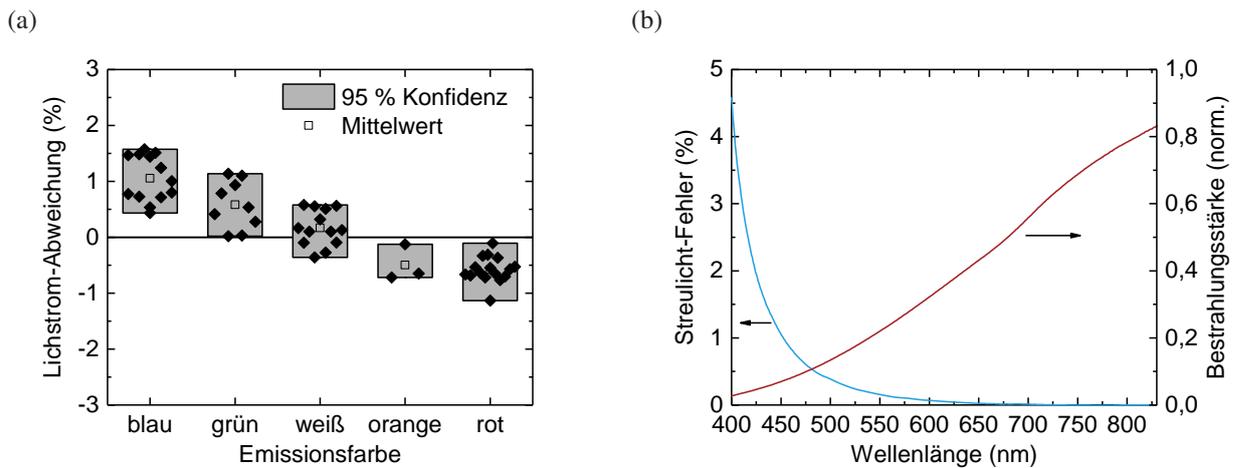


Abbildung 5.5: (a) Abweichung im Lichtstrom gemessen mit dem Spektrometer gegenüber dem Photometer. (b) Streulichtfehler bei der Vermessung einer Halogenlampe durch internes Streulicht in einem CAS140CT-156 Spektrometer. Durch die hohe Bestrahlungsstärke im infraroten Spektralbereich wird die Emission im blauen Spektralbereich überschätzt.

sich aus deren Transmission der Streulichtfehler berechnen. Dieser steigt aufgrund der geringen Sensitivität des CCD und zusätzlich geringer Emission im blauen Bereich der Halogenlampe mit geringer werdender Wellenlänge an. Der Hersteller gibt einen Streulichtfaktor von $5 \cdot 10^{-4}$ für beide Spektrometer bei der Vermessung von Normlichtart A an. Normlichtart A entspricht dem Spektrum eines planckschen Strahlers bei 2856 K. Um den Streulichtfehler bei der Kalibrierung zu kompensieren, wurde das Spektrum des Kalibriernormals ebenfalls mit dem CAS140CT-156 bestimmt. Daher lässt sich der Grund für diese spektrale Abhängigkeit der Lichtstrom-Messung nicht abschließend bestimmen. Jedoch liegt die Abweichung im Bereich der Messunsicherheit des Spektrometers, die 1,5 % im Bereich von 450 bis 830 nm beträgt.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass eine Messung ohne Korrekturen der Fehlanpassung des Photometers und der Selbstabsorption zu Messfehlern von bis zu 30 % je nach Emissionsspektrum der OLEDs führen kann. Daher sind diese Korrekturen zwingend notwendig. Zusätzlich kann die Selbstabsorptionskorrektur mit einem Referenz-Bauteil durchgeführt werden, weil die Absorption von unterschiedlichen OLEDs nur geringfügig voneinander abweicht.

5.4 Kalibrierung und Messunsicherheit des Systems

Nachdem in den vorherigen Kapiteln der Aufbau und die Korrekturfunktionen des Messplatzes detailliert beschrieben wurden, stellt dieses Kapitel eine Anleitung zur Kalibrierung des Messplatzes dar. Als Kalibriernormal wird eine Halogenlampe ausgewählt, welche aufgrund der Stabilität und des kontinuierlichen Spektrums im sichtbaren Spektralbereich geeignet ist.

Anschließend wird diese rückführbar auf die Physikalisch Technische Bundesanstalt (PTB) spektral und absolut kalibriert. Zum Abschluss folgt die Berechnung der Gesamtunsicherheit des Messaufbaus.

Zur Kalibrierung des kompletten OLED-Messsystems wird zunächst eine Wellenlängenkalibrierung des Spektrometers durchgeführt. Hierfür stehen als Linienstrahler verschiedene Niederdrucklampen aus Quecksilber:Argon, Argon, Krypton, Xenon und Neon zur Verfügung. Anschließend wird das System sowohl absolut als auch spektral mit dem Kalibriernormal kalibriert. Zum Schluss müssen die zuvor beschriebenen Hilfslampen-Messungen durchgeführt werden. Die Hilfslampe dient zudem als Sekundärnormal, welches mehrfach im Jahr zur Überprüfung der Kalibrierung herangezogen wird.

Zunächst wird beschrieben, wie ein Kalibriernormal ausgewählt und kalibriert wird. Als Kalibriernormal wird eine Halogenlampe (Osram 64405 12V 5W) verwendet, welche baugleich mit der Hilfslampe ist. Die Lampe ist in einem Gehäuse (TechnoTeam TT-LN-15-009) eingebaut, welches als Kühlkörper dient. Das Gehäuse ist mit einem Diffusor ausgestattet, um eine annähernd lambertsche Abstrahlung zu realisieren. Die Lampe wird mit konstantem Strom betrieben, wobei die Spannung über separate Zuleitungen gemessen wird. Die Polarität des Stroms darf nicht verändert werden. Zunächst wurden fünf Lampen jeweils 24 h bei einer konstanten Spannung von 12 V eingebraunt. Anschließend wurde jede Lampe für weitere 18 h mit konstantem Strom betrieben. Während dieser Zeit wurden das Emissionsspektrum, die Spannung und der Lichtstrom aufgezeichnet. Außerdem wurde die Änderung des Lichtstroms bei kleinen Stromschwankungen untersucht. Die stabilste Lampe mit einer Lichtstrom-Degradation von $5 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ wurde anschließend als Kalibriernormal ausgewählt. Der Lichtstrom wurde mit einem Goniophotometer (TechnoTeam RiGO801-300), mit rückgeführter Kalibrierung auf die PTB, bestimmt.² Das Goniophotometer besitzt eine Messunsicherheit von 1,44 % (zweifache Standardabweichung). Da das Kalibriernormal mit einer Farbtemperatur von 2588 K nicht Normlichtart A (2856 K) entspricht, wird die Unsicherheit auf 2 % erweitert. Das Spektrum wurde mit einem Array-Spektrometer (Instrument Systems CAS140-156CT, kalibriert von Instrument Systems) senkrecht zur Emissionsfläche vermessen. Die Messunsicherheit der Bestrahlungsstärke des Spektrometers beträgt im Bereich von 450 nm bis 830 nm 1,5 % und von 400 nm bis 450 nm 2,0 % (zweifache Standardabweichung). Um eine Winkelabhängigkeit auszuschließen, wurde das Spektrum ebenfalls in einer kalibrierten U-Kugel des Lichttechnischen Prüflabors vermessen. Hierbei war kein spektraler Unterschied erkennbar. Aufgrund des bereits beschriebenen Streulicht-Verhaltens des Spektrometers wird das Spektrum unterhalb von 400 nm potentiell stark überschätzt. Obwohl der Streulichtfehler durch die Verwendung zweier Spektrometer mit

² Die Goniometer-Messung wurde von Tino Weiß im Lichttechnischen Prüflabor des LTI durchgeführt.

ähnlichem Streulichtverhalten größtenteils kompensiert sein müsste, bleibt in diesem Spektralbereich eine nicht näher betrachtete Unsicherheit. Um absolute Messungen im UV-Bereich durchzuführen, müsste das Spektrometer der U-Kugel mit einem geeigneten Standard, also einer Deuteriumlampe oder einer UV-LED, kalibriert werden. Dies wurde in dieser Arbeit nicht durchgeführt, da der Bereich unter 400 nm für OLEDs in der Allgemeinbeleuchtung irrelevant ist.

Bis zu diesem Punkt wurden nur die optischen Systeme bezüglich ihrer Messunsicherheit untersucht. Die SMU, welche in diesem Messsystem verwendet wird, ist leider nicht rückgeführt kalibriert. Jedoch wurde der Strom mit einem kalibrierten Gerät (Keithley 2000, Zertifikat 203017, D-K-18095-01-00) überprüft. Die Abweichung lag im Mittel bei $-0,06\%$ mit einer zweifachen Standardabweichung von $0,14\%$. Diese geringe Abweichung spielt im Unsicherheitsbudget bei der Vermessung der OLEDs quasi keine Rolle. Allerdings wurde auch das Kalibriernormal mit der SMU betrieben. Beim Betriebsstrom dieser Lampe lieferte die SMU einen um $0,12\%$ zu geringen Strom. Bei dem verwendeten Kalibriernormal wurde eine Empfindlichkeit des Lichtstroms von $6,7 \Delta\phi_V/\Delta I$ gemessen. Das bedeutet, dass eine Abweichung des Stroms von $0,12\%$ zu einer Abweichung des Lichtstroms von $0,8\%$ vom kalibrierten Wert führt. Dieser Fehler sollte daher nicht vernachlässigt werden.

Alle relevanten Einflussgrößen auf die Gesamtunsicherheit sind in Tabelle 5.1 dargestellt. Da diese korreliert sind, wird die Gesamtunsicherheit aus der Summe der einzelnen Einflussgrößen berechnet. Die Lichtstrom-Abweichung zwischen dem Photometer und dem Spektrometer befindet sich im Bereich der Unsicherheit des Spektrometers. Sie wird daher nicht zusätzlich zur Gesamtunsicherheit addiert. Für die Effizienzbestimmung von OLEDs im aufgebauten Messplatz ergibt sich somit eine Messunsicherheit von $5,8\%$.

Tabelle 5.1: Relevante Messunsicherheiten mit Konfidenzintervall von 95% bei der Bestimmung der Effizienz einer OLED beliebiger Farbe.

Einflussgröße	Unsicherheit
Lichtstrom Kalibriernormal	$2,0\%$
Elektrischer Betrieb Kalibriernormal	$0,8\%$
Spektrum Kalibriernormal und OLEDs	$2,0\%$
Selbstabsorption OLEDs	$1,0\%$
Gesamt (Summe)	$5,8\%$

6 Moleküle mit thermisch aktivierter verzögerter Fluoreszenz

Die Ergebnisse in diesem Kapitel sind in der folgenden Publikation veröffentlicht:¹

F. Hundemer, L. Graf von Reventlow,² C. Leonhardt, M. Polamo, M. Nieger, S. M. Seifermann, A. Colsmann, S. Bräse, *Acceptor Derivatization of the 4CzIPN TADF System: Color Tuning and Introduction of Functional Groups*, *ChemistryOpen* **2019**, 8, 1413-1420.

In diesem Kapitel werden neue potentielle OLED-Emitter auf thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (TADF) untersucht. Als Basis dient das grün emittierende TADF-Molekül 2,4,5,6-Tetrakis(9H-carbazol-9-yl)isophthalonitril (4CzIPN). Aufgrund der hohen Effizienz [85] und der hohen Lebensdauer [165] in OLEDs ist 4CzIPN ein ideales Ausgangsmolekül für Strukturmodifikationen. Durch Akzeptor-Substitutionen der Nitril-Gruppen von 4CzIPN durch Oxadiazol-Gruppen, welche schwächere Elektronenakzeptoren darstellen, wird eine Blauverschiebung des Emissionsspektrums erwartet. Die Moleküle werden mit stationärer sowie zeit- und temperaturabhängiger Photolumineszenzspektroskopie charakterisiert, um die TADF-Eigenschaften, die nicht-strahlende Rekombination und den Einfluss lokaler und Ladungstransfer-Exzitonen auf die Emission zu untersuchen. Abschließend werden OLEDs aus den neuen Emittern hergestellt, um ihr Potential aufzuzeigen.

6.1 Blauverschiebung der Emissionsfarbe durch Akzeptor-Modifikationen

Durch die Entdeckung von 4CzIPN im Jahre 2012 intensivierte sich die Forschung an TADF-Molekülen. Mit 4CzIPN wurde zum ersten Mal ein rein organisches Molekül synthetisiert, das eine EQE von 19,3 % ermöglichte [85]. Diese Effizienz ist vergleichbar mit phosphoreszierenden Emittern. Zusätzlich können 4CzIPN-OLEDs eine hohe Lebensdauer erreichen. So wurde bereits 2013 eine Lebensdauer von 250 h (LT90) bei einer Leuchtdichte von 1000 cd/m² gezeigt [165]. Daher ist 4CzIPN ein vielversprechendes Ausgangs-Molekül, um strukturelle

¹ Verwendung mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons.

² Gleicher Beitrag der ersten beiden Autoren.

Modifikationen durchzuführen, welche die optoelektronischen Eigenschaften verändern. Ziel dieser Modifikationen ist eine Verschiebung des Emissionsspektrums, um blaue Emission zu erreichen.

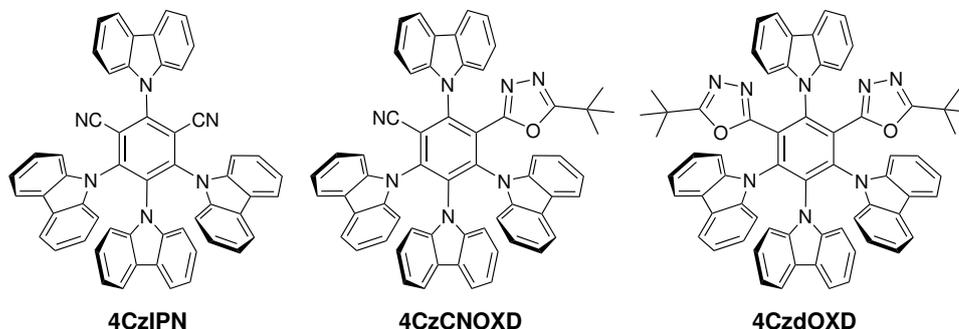


Abbildung 6.1: Chemische Strukturformeln der untersuchten Emitter-Moleküle. Die Nitril-Gruppen von 4CzIPN werden teilweise oder vollständig durch Oxadiazol-Gruppen ersetzt, um eine Destabilisierung des LUMOs zu erreichen. Dadurch wird eine Blauverschiebung des Emissionsspektrums erwartet.

Die chemische Strukturformel von 4CzIPN ist in Abbildung 6.1 dargestellt. Die vier Carbazol-Gruppen fungieren als Elektronen-Donator und ein Benzodinitril dient als Akzeptor-Einheit. Durch Variationen der Donator- und Akzeptor-Einheiten lässt sich die Emissionsfarbe verändern. So bewirkt eine geringere Akzeptor-Stärke, also ein flacheres LUMO, eine Blauverschiebung des Emissionsspektrums [166, 167]. Diese Verschiebung ist damit begründet, dass die Emission aus einem Ladungstransfer-Zustand zwischen Donator und Akzeptor erfolgt. In dieser Arbeit werden verschiedene Akzeptor-Modifikationen des 4CzIPN-Moleküls untersucht.³ Hierbei werden die Nitril-Gruppen am zentralen Benzol-Ring teilweise oder vollständig durch Oxadiazol-Gruppen ersetzt. Eine solche Synthese ist aufgrund der starken sterischen Hinderung durch die verdrehten Carbazol-Einheiten sehr anspruchsvoll. Oxadiazol-Akzeptoren wurden bereits in wenigen Fällen zum Design von TADF-Molekülen verwendet. Durch die Modifikation von 1,2-Bis(carbazol-9-yl)-4,5-dicyanobenzol (2CzPN) mit Oxadiazol-Akzeptoren konnten blaue OLEDs mit einer EQE > 11 % hergestellt werden [166, 167]. Sehr vielversprechende Ergebnisse zeigte auch ein gelber Emitter auf Oxadiazol-Basis in einer Matrix-freien OLED mit einer EQE > 20 % [168]. Aus einer großen Reihe von 22 4CzIPN-Derivaten wurden zwei vielversprechende Emitter ausgewählt, um detaillierte photophysikalische Untersuchungen durchzuführen. Die entsprechenden Strukturformeln sind in Abbildung 6.1 dargestellt. Neben dem Referenz-Molekül 4CzIPN wurden ein Mono-Oxadiazol-Derivat (4CzCNOXD) und ein Di-Oxadiazol-Derivat (4CzdOXD) untersucht. Die Synthese kann in [169] nachgelesen werden. 4CzCNOXD wurde aufgrund der hohen Photolumineszenz-Quantenausbeute (PLQY) von 85 % in Polymethylmethacrylat

³ Die Synthese wurde von Fabian Hundemer am Institut für Organische Chemie des KIT im Arbeitskreis von Prof. Stefan Bräse durchgeführt.

(PMMA) ausgewählt. Der Einfluss einer weiteren Akzeptor-Substitution auf die photophysikalischen Eigenschaften wurde anhand von 4CzdOXD untersucht, wobei es sich um die gleiche Akzeptor-Gruppe wie bei 4CzCNOXD handelt.

6.2 Untersuchung der thermisch aktivierten verzögerten Fluoreszenz

Neben der Messung des Emissionsspektrums und der PLQY muss für einen TADF-Emitter nachgewiesen werden, dass Triplett-Exzitonen über das TADF-Prinzip zur Emission beitragen. Dies ist durch die Messung kombinierter zeit- und temperaturabhängiger Photolumineszenz möglich.

6.2.1 Dichtefunktionaltheorie-Berechnungen

Um eine mögliche Eignung als TADF-Emitter vorherzusagen, wurden Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen (DFT) der isolierten Moleküle im Vakuum durchgeführt.⁴ In Abbildung 6.2 sind die Ergebnisse der Berechnungen von HOMO und LUMO sowie der Energien der ersten Singulett- und Triplett-Zustände von 4CzIPN, 4CzCNOXD und 4CzdOXD dargestellt. Dabei ist das HOMO von 4CzIPN vor allem auf den Carbazol-Gruppen und das LUMO auf dem zentralen Benzoldinitril lokalisiert. Durch diese räumliche Trennung entsteht ein geringer Abstand zwischen den ersten Singulett- und Triplett-Zuständen (ΔE_{ST}) [85]. Das HOMO der Oxadiazol-Derivate ist nicht über alle Carbazol-Einheiten delokalisiert. Das LUMO befindet sich größtenteils auf dem zentralen Benzolring und teilweise auf den Nitril- und Oxadiazol-Gruppen. Da Oxadiazole eine geringere Akzeptorstärke als Nitrile aufweisen, wird durch die Substitution eine Destabilisierung des LUMOs und entsprechend eine Vergrößerung der optischen Energielücke erwartet [166]. Die Destabilisierung des LUMOs, eines antibindenden Orbitals, führt zu einer geringeren Bindungsenergie und damit einem flacheren LUMO. Die HOMO-Energien werden etwas flacher (-5,82 eV, -5,75 eV und -5,66 eV für 4CzIPN, 4CzCNOXD und 4CzdOXD), jedoch führt die Destabilisierung des LUMOs um 0,22 eV und 0,55 eV zu einer Vergrößerung der Energielücke von 3,11 eV auf 3,26 eV und 3,46 eV. Experimentell bestimmte HOMO-Energien mit PESA bestätigen diesen Trend (-5,8 eV für 4CzCNOXD und -5,7 eV für 4CzdOXD). Absolute Energien von Ladungstransfer-Zuständen (CT) werden mit zeitabhängiger DFT typischerweise stark unterschätzt [170]. Daraus ergibt sich der große Unterschied zwischen der HOMO-LUMO-Energielücke und der Energie des Singulett-Zustands S_1 . Der berechnete $\Delta E_{ST} = 120$ meV von 4CzIPN stimmt allerdings relativ gut mit experimentellen Daten ($\Delta E_{ST} = 83$ meV) überein [85]. Die berechneten Abstände für 4CzCNOXD (80 meV) und 4CzdOXD (130 meV) sind ähnlich

⁴ Die DFT-Rechnungen wurden von Stefan M. Seifermann durchgeführt.

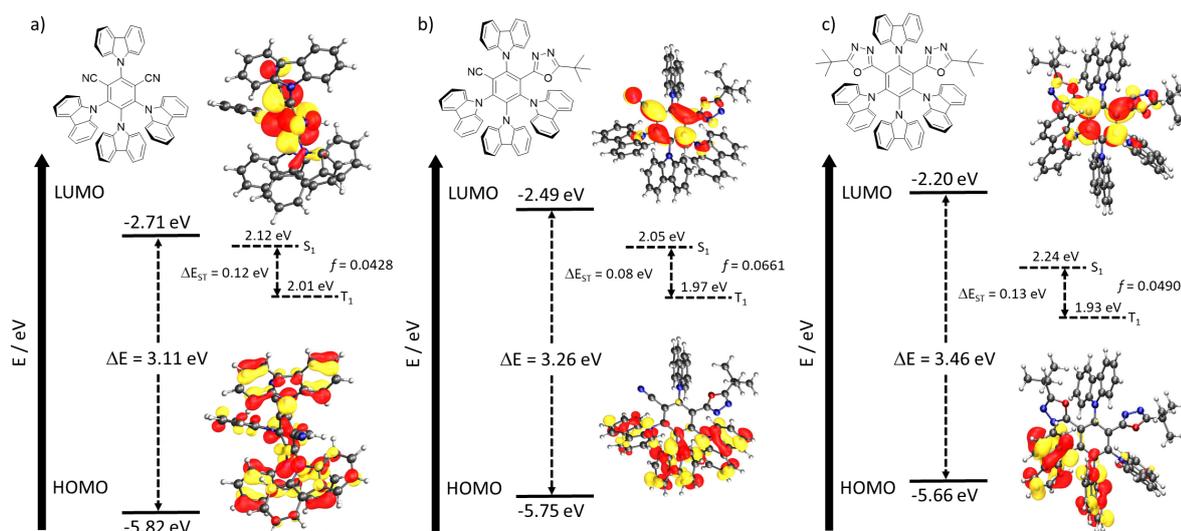


Abbildung 6.2: DFT-Rechnungen von (a) 4CzIPN, (b) 4CzCNOXD und (c) 4CzdOXD. Neben der Strukturformel sind die optimierten dreidimensionalen Konformationen der Moleküle im Vakuum inklusive der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Elektronen im HOMO und im LUMO dargestellt. Die Akzeptor-Substitutionen führen zu einer Abflachung des HOMOs. Aufgrund der stärkeren Destabilisierung des LUMOs erhöht sich trotzdem die Energielücke von 3,11 eV (4CzIPN) auf 3,26 eV (4CzCNOXD) und auf 3,46 eV (4CzdOXD). Der Abstand ΔE_{ST} zwischen S_1 und T_1 ist in allen Fällen gering genug für effiziente TADF. Gesamte Abbildung genehmigt von John Wiley & Sons aus [169].

niedrig, was einen effizienten Übergang von T_1 nach S_1 (RISC) erwarten lässt. Damit sind die Moleküle potentiell als TADF-Emitter geeignet.

6.2.2 Experimenteller Nachweis der thermisch aktivierten verzögerten Fluoreszenz

Zur experimentellen Charakterisierung wurden die Emitter in einer mCP-Matrix dispergiert (10 wt%) und in Tetrahydrofuran (THF) gelöst. Zur Herstellung von Filmen wurden anschließend Quarz-Substrate mit diesen Lösungen rotationsbeschichtet. Wie durch die DFT-Simulationen vorhergesagt, zeigen die Experimente, dass die Energielücke für geringere Akzeptorstärken abnimmt und die Emission ins Blaue verschoben wird. In Abbildung 6.3 sinkt das Emissionsmaximum von 522 nm (4CzIPN) auf 498 nm (4CzCNOXD) und auf 478 nm (4CzdOXD). Die PLQY in mCP ist geringer als in PMMA (57 % vs. 85 % für 4CzCNOXD und 29 % vs. 50 % für 4CzdOXD). 4CzCNOXD erreicht eine vergleichbare PLQY wie 4CzIPN in mCP (59 %). Die Daten sind in Tabelle 6.1 aufgelistet. Werden die Emitter in eine mCBP-Matrix eingebettet, so sinkt die PLQY der Oxadiazol-Derivate sogar noch weiter auf 34 % (4CzCNOXD) und 15 % (4CzdOXD). Dies zeigt, wie wichtig es ist, eine passende Matrix für einen TADF-Emitter auszuwählen, denn die PLQY von TADF-Emittern hängt stark von der Umgebung, vor allem deren Polarität

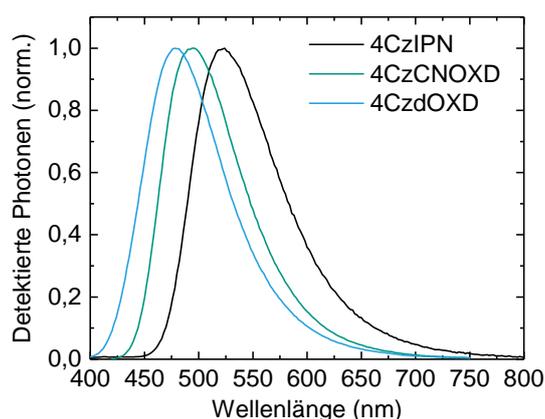


Abbildung 6.3: Photolumineszenz-Spektren von 4CzIPN, 4CzCNOXD und 4CzdOXD in mCP. Die schwächere Akzeptorstärke führt zu einer Blauverschiebung des Emissionsspektrums. Anregungswellenlänge: 340 nm.

ab [171–173]. Das liegt an der Verschiebung der CT-Energien durch Dipol-Dipol-Interaktionen und dadurch veränderte Übergangsraten. Für eine ausführliche Erklärung dieses Zusammenhangs wird auf Kapitel 2.2.5 verwiesen. Trotz der höheren PLQY in PMMA wurde im Folgenden eine Matrix aus mCP für die Charakterisierung verwendet, da PMMA ein Isolator ist. Somit kann mit PMMA keine OLED hergestellt werden.

Eine hohe PLQY sagt noch nichts darüber aus, ob die Emittierer TADF zeigen und somit eine hohe Effizienz in einer OLED erreichen können. Es muss nachgewiesen werden, dass thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz durch umgekehrte Interkombination (RISC) von S_1 nach T_1 stattfindet. Um dies zu überprüfen, wurden transiente Photolumineszenz-Messungen (TCSPC) durchgeführt. Da es sich um einen thermisch aktivierten Prozess handelt, sind zusätzlich temperaturabhängige Messungen nötig [174]. Die transienten PL-Messungen bei Raumtemperatur sind in Abbildung 6.4a dargestellt. Bei 293 K zeigen beide Oxadiazol-Derivate in mCP sowohl prompte als auch verzögerte Fluoreszenz. Die längste Zeitkonstante beträgt in beiden Fällen $< 3 \mu\text{s}$. Diese verhältnismäßig kurze Lebensdauer ist sehr wichtig für die Eignung als OLED-Emitter.

Tabelle 6.1: PLQY der Emittierer in PMMA und mCP sowie Fluoreszenz-Lebensdauern in mCP bei Raumtemperatur. Der relative Anteil I der Zeitkonstanten steht in Klammern. ΔE_{ST} in mCP wurde über einen Arrhenius-Fit bestimmt. Anregungswellenlänge: 340 nm.

Emittierer	PLQY _{PMMA}	PLQY _{mCP}	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)	τ_3 (μs)	ΔE_{ST} (meV)
4CzIPN	$89 \pm 9 \%$	$59 \pm 5 \%$	7 (31 %)	26 (22 %)	1,7 (47 %)	78 ± 10
4CzCNOXD	$85 \pm 9 \%$	$57 \pm 4 \%$	9 (22 %)	45 (11 %)	2,9 (67 %)	52 ± 10
4CzdOXD	$50 \pm 5 \%$	$29 \pm 2 \%$	5 (27 %)	22 (14 %)	2,8 (59 %)	59 ± 10

Durch lange Exzitonen-Lebensdauern steigt die Wahrscheinlichkeit einer Lumineszenzlöschung durch Triplett-Triplett- oder Triplett-Polaron-Annihilation. Das würde zu einer starken Effizienz-Einbuße bei hohen Leuchtdichten führen [175]. Es wurden drei Exponenten benötigt, um den Verlauf der transienten PL der Emitter nachzubilden. Eine Anpassung mit nur zwei Exponenten führt zu großen Residuen. Die drei Lebensdauern sind ebenfalls in Tabelle 6.1 aufgelistet und den Lebensdauern von 4CzIPN recht ähnlich. Die zwei kurzen Zeitkonstanten können prompter

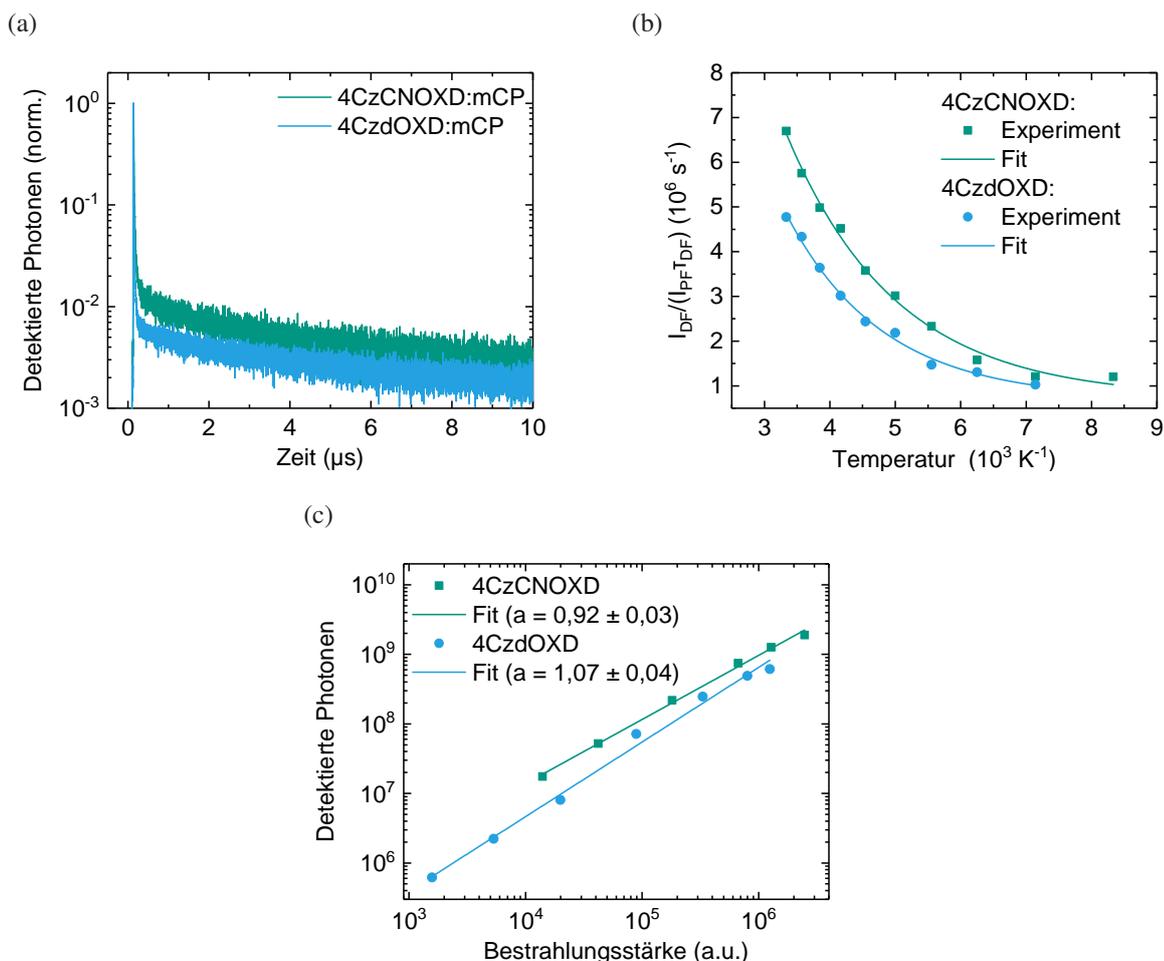


Abbildung 6.4: (a) Transiente Photolumineszenz von 4CzCNOXD und 4CzdOXD in mCP bei Raumtemperatur. Es ist sowohl kurzlebige Fluoreszenz im Nanosekundenbereich, als auch langlebige Lumineszenz im Mikrosekundenbereich sichtbar. (b) Arrhenius-Fit zu Bestimmung des Singulett-Triplett-Abstands. Im Fall von 4CzCNOXD ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 52 meV des RISC-Prozesses und in Fall von 4CzdOXD eine Aktivierungsenergie von 59 meV. (c) Abhängigkeit der Emission von der Bestrahlungsstärke von 4CzCNOXD und 4CzdOXD in mCP, dargestellt in einem doppellogarithmischen Graphen. Die experimentellen Daten sind mit jeweils einem linearen Fit angepasst. Die Steigung der Fits von ungefähr eins entspricht einem monomolekularen Rekombinationsprozess, was TTA als Ursprung der verzögerten Fluoreszenz ausschließt. Gesamte Abbildung genehmigt von John Wiley & Sons nach [169].

Fluoreszenz zugeordnet werden und die lange Zeitkonstante verzögerter Fluoreszenz. In beiden Fällen trägt die verzögerte Fluoreszenz zu einem Großteil der gesamten Fluoreszenz bei.

Durch transiente PL bei verschiedenen Temperaturen lässt sich ΔE_{ST} durch die Aktivierungsenergie für RISC (k_{RISC}) abschätzen: [176]

$$k_{RISC} = \frac{k_{PF} \cdot k_{DF}}{k_{ISC}} \cdot \frac{\Phi_{DF}}{\Phi_{PF}} = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{ST}}{k_B T}\right) \quad (6.1)$$

Hierzu müssen die Raten von prompter (k_{PF}) und verzögerter Fluoreszenz (k_{DF}) sowie die Übergangsrate von S_1 zu T_1 (k_{ISC}) bekannt sein. k_B bezeichnet die Boltzmann-Konstante. Zusätzlich muss die jeweilige Quanteneffizienz der prompten (Φ_{PF}) und der verzögerten Fluoreszenz (Φ_{DF}) gemessen werden. Das Verhältnis der Quanteneffizienzen entspricht dem Verhältnis der relativen Anteile von verzögerter und prompter Fluoreszenz aus Tabelle 6.1:

$$\frac{\Phi_{DF}}{\Phi_{PF}} = \frac{I_{DF}}{I_{PF}} \quad (6.2)$$

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie reicht das Verhältnis von verzögerter zu prompter Fluoreszenz und die verzögerte Fluoreszenz-Lebensdauer τ_{DF} unter der Annahme aus, dass k_{PF} und k_{ISC} unabhängig von der Temperatur sind. [177]

$$\frac{I_{DF}}{I_{PF} \cdot \tau_{DF}} = A \cdot \frac{k_{ISC}}{k_{PF}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{ST}}{k_B T}\right) \quad (6.3)$$

In Abbildung 6.4b sind die Messdaten aufgetragen, die mit Gleichung 6.3 angepasst wurden. Hier ist ersichtlich, dass die experimentellen Daten sehr gut einem Arrhenius-Verlauf folgen. Die Singulett-Triplett-Abstände von 4CzCNOXD und 4CzdOXD ergeben sich damit zu 52 ± 10 meV und 59 ± 10 meV. Diese weichen etwas von den mit DFT berechneten Werten ab (80 meV und 120 meV). Das liegt unter anderem daran, dass die Rechnungen in der Gasphase und ohne Umgebung durchgeführt wurden. Die experimentell bestimmten Werte liegen sehr nah an denen des Referenz-Moleküls 4CzIPN ($\Delta E_{ST} = 83$ meV) [85]. Eigene Messungen an 4CzIPN ergaben einen ΔE_{ST} von 78 ± 10 meV, was im Rahmen der Unsicherheit des Fits mit der Literatur übereinstimmt. Unterhalb von 120 K war keine verzögerte Fluoreszenz mehr messbar. Das ist ein starkes Indiz für TADF als Mechanismus der verzögerten Fluoreszenz. Um Triplett-Triplett-Annihilation (TTA) als Ursprung auszuschließen, wurden intensitätsabhängige PL-Messungen durchgeführt. Da es sich bei TADF um einen monomolekularen Prozess handelt, wird ein linearer Anstieg der Emission mit der Bestrahlungsstärke erwartet [178]. Der lineare Verlauf lässt sich durch eine Steigung von ungefähr eins in der doppel-logarithmischen Abbildung 6.4c erkennen. TTA ist ein bimolekularer Prozess, bei dem zwei angeregte Moleküle miteinander interagieren,

um ein Singulett-Exziton zu erzeugen. Deshalb ist die Effizienz abhängig von der Exzitonendichte und die Emission steigt entsprechend quadratisch mit der Bestrahlungsstärke [179]. Durch die lineare Abhängigkeit der Emission von der Bestrahlungsstärke kann TTA als Ursache der verzögerten Fluoreszenz ausgeschlossen werden.

6.2.3 Einfluss der Substitutionen auf die nicht-strahlende Rekombination

Um herauszufinden, warum das Derivat mit zwei Oxadiazol-Gruppen (4CzdOXD) eine geringere PLQY als 4CzIPN aufweist, wurde die PLQY in Abhängigkeit der Temperatur gemessen. Dadurch lässt sich die nicht-strahlende Rekombination untersuchen, welche durch die Molekül-Vibrationen von der Temperatur abhängt. Hierzu wurden Emissionsspektren mit gleichen Messparametern für verschiedene Temperaturen aufgenommen und auf die gemessene PLQY bei Raumtemperatur normiert. Während der Messungen wurde die Absorption mit dem Transmissionsdetektor des Fluoreszenzspektrometers überwacht, um eine temperaturabhängige Absorption auszuschließen. In Abbildung 6.5a ist die temperaturabhängige PLQY und der Anteil verzögerter Fluoreszenz von 4CzdOXD dargestellt. Die verzögerte Fluoreszenz nimmt, wie erwartet, mit der Temperatur ab. Interessanterweise steigt die PLQY, bis sie ein Maximum von 58 % bei 140 K erreicht. Das ist insofern bedeutsam, da bei dieser Temperatur ein Großteil der Exzitonen im Triplett-Zustand nicht zurück in den Singulett-Zustand transferiert werden kann, sondern nicht-strahlend rekombiniert. Beim Vergleich mit der Referenz 4CzIPN in Abbildung 6.5b fällt

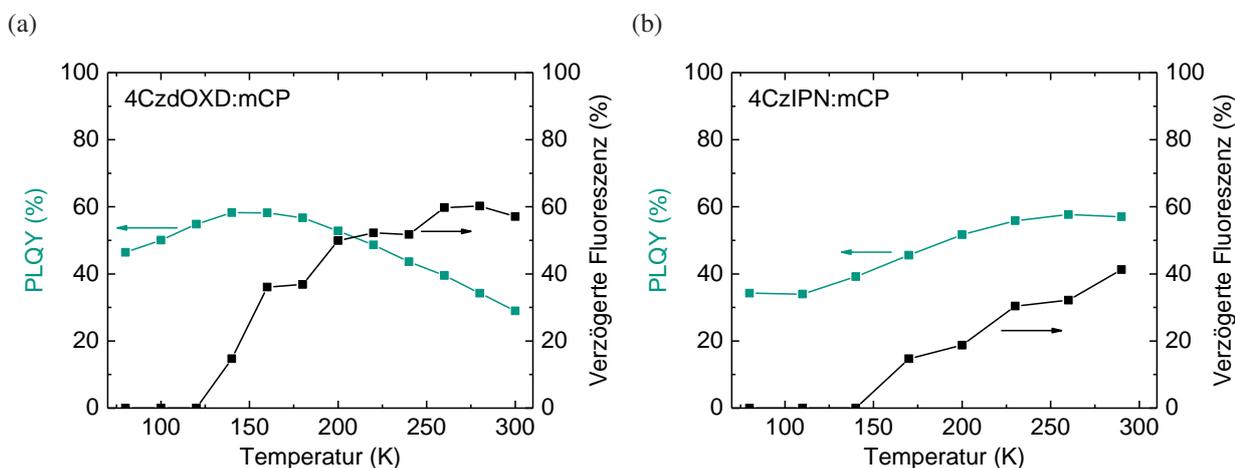


Abbildung 6.5: Temperaturabhängige PLQY und Anteil verzögerter Fluoreszenz von (a) 4CzdOXD und (b) 4CzIPN. Der Anteil verzögerter Fluoreszenz (schwarz) beider Emittier verringert sich mit sinkender Temperatur, da die thermische Energie nicht mehr für die RISC ausreicht. Für 4CzIPN verringert sich die PLQY in gleichem Maße. Der Anstieg der PLQY von 4CzdOXD mit sinkender Temperatur spricht für eine erhöhte nicht-strahlende Rekombination aus dem Singulett-Zustand. Gesamte Abbildung genehmigt von John Wiley & Sons nach [169].

auf, dass hier die PLQY im gleichen Maße wie die verzögerte Fluoreszenz mit der Temperatur abnimmt. Das lässt vermuten, dass die zweite Oxadiazol-Gruppe zu vermehrten Vibrationen im Molekül führt, welche die nicht-strahlende Rekombination aus dem Singulett-Zustand verstärken. Durch Reduktion der Temperatur nehmen die Molekülschwingungen und damit auch die nicht-strahlende Rekombination ab. Ein weiteres Indiz für eine nicht-strahlende Rekombination aus dem Singulett-Zustand ist die Zunahme der prompten Fluoreszenz-Lebensdauer mit abnehmender Temperatur von 22 ns bei 300 K auf 33 ns bei 80 K. Da angenommen wird, dass die Rate der prompten Fluoreszenz unabhängig von der Temperatur ist, bewirkt eine Abnahme der nicht-strahlenden Rekombinationsrate eine Verlängerung der Fluoreszenz-Lebensdauer. Der hohe Anteil von fast 60 % verzögerter Fluoreszenz bei Raumtemperatur hingegen zeigt, dass die RISC trotzdem effizient stattfindet.

6.2.4 Auswirkungen von lokalen und Ladungstransfer-Exzitonen auf die Photolumineszenz

Im nächsten Schritt wurde der Ursprung der beiden Zeitkonstanten, welche der prompten Fluoreszenz zugeordnet werden können, untersucht. Diese beiden Zeitkonstanten lassen sich mit dem vereinfachten TADF-Modell mit nur zwei Zuständen (S_1 und T_1) nicht erklären. Um eine mögliche Emission lokaler Exzitonen auf den Donator- oder Akzeptor-Gruppen zu detektieren, wurden zeitaufgelöste Emissionsspektren aufgenommen [53]. Die spektrale Auflösung entsteht hierbei durch jeweils eine TCSPC-Messung bei verschiedenen Emissionswellenlängen. In Abbildung 6.6a sind die normierten zeitaufgelösten Emissionsspektren von 4CzCNOXD in mCP dargestellt. Es ist offensichtlich, dass die Emission innerhalb der ersten 30 ns stark ins Rote schiebt, sich danach hingegen nicht mehr verändert. In THF, also in Lösung, ist dieses Verhalten in Abbildung 6.6b nicht zu erkennen. Das rot-verschobene Emissionsmaximum in THF lässt sich durch Solvationseffekte erklären, da THF relativ polar und mCP eher unpolar ist [128, 180]. 4CzdOXD und die Referenz 4CzIPN zeigen den gleichen Effekt in mCP, wie in den Abbildungen 6.6c und 6.6d zu sehen ist. Daher kann der Ursprung dieses Effekts nicht in der Oxadiazol-Substitution liegen. Für 4CzIPN wurden bereits mehrere Zeitkonstanten in der Literatur gemessen, aber nicht weiter untersucht [100]. Dahingegen wurde ein ähnliches Verhalten bereits in anderen TADF-Molekülen mit Donator-Akzeptor-Donator-Struktur [53, 172] und in Exziplex-TADF-Systemen, welche aus zwei verschiedenen Molekülen als Donator und Akzeptor bestehen, beobachtet [178].

Es lässt sich folgendes Modell für die physikalischen Vorgänge aufstellen: Bei Anregung der Filme mit 340 nm werden vor allem Singulett-Exzitonen auf mCP erzeugt, denn die Emitter-Konzentration ist gering (10 wt%) und die Absorption von mCP ist in diesem Bereich sehr hoch. Im Anschluss wird die Energie über einen Förster-Energietransfer (FRET) auf den Emitter

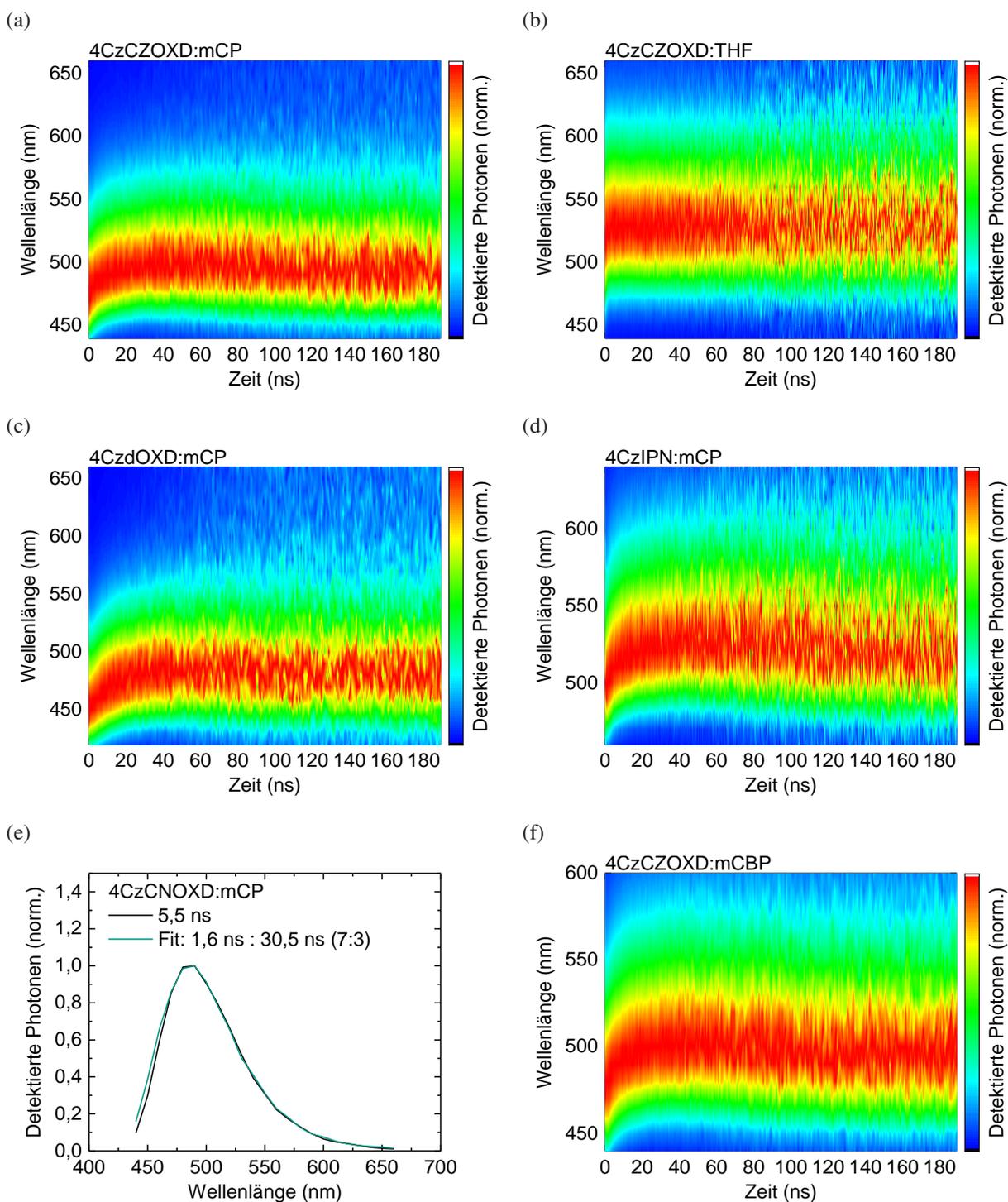


Abbildung 6.6: Zeitaufgelöste normierte Emissionsspektren von (a) 4CzCNOXD:mCP, (b) 4CzCNOXD:THF, (c) 4CzdOXD:mCP und (d) 4CzIPN:mCP. (e) Gemessenes Emissionsspektrum von 4CzCNOXD:mCP nach 5,5 ns und Fit dieses Spektrums durch Linearkombination der Spektren bei 1,6 ns (^1LE) und 30,5 ns (^1CT). (f) Zeitaufgelöste Emissionsspektren von 4CzCNOXD:mCBP. Anregungswellenlänge: 340 nm. Im Feststoff zeigen alle Emittoren eine starke Rotverschiebung innerhalb der ersten 20 ns. Das spricht für eine Emission eines lokalen Exzitons. Gesamte Abbildung genehmigt von John Wiley & Sons nach [169].

übertragen. Der Transfer auf ein lokales Singulett-Exziton (^1LE) ist hierbei effizienter, da die Oszillator-Stärke von Ladungstransfer-Zuständen (^1CT) typischerweise gering ist. Das äußert sich auch in der verhältnismäßig langen Fluoreszenz-Lebensdauer von > 20 ns. Da bei FRET die Oszillator-Stärke der beteiligten Moleküle maßgeblich die Transfer-Effizienz bestimmt, ist der Transfer auf einen ^1LE -Zustand schneller und damit effizienter (siehe Kapitel 2.2.6). Auf dem TADF-Emitter kommt es nun zu zwei konkurrierenden Prozessen. Zum einen findet Fluoreszenz aus dem ^1LE -Zustand statt. Zum anderen wird die Energie auf den ^1CT -Zustand übertragen. Dieser zweite Prozess ist jedoch aufgrund der starken sterischen Hinderung der TADF-Emitter und entsprechend einer schwachen Kopplung der Zustände sehr langsam. Daher überlappen sich im Zeitbereich bis 30 ns die Emissionen des ^1LE - und des ^1CT -Zustands. Danach bleibt das Emissionsspektrum konstant und es kommt verzögerte Fluoreszenz hinzu, welche ebenfalls über den ^1CT -Zustand emittiert wird. Da die Moleküle in einer Lösung mehr Bewegungsfreiheit haben, ist es möglich, dass der Energie-Übertrag zwischen ^1LE und ^1CT effizienter abläuft. Tatsächlich ist im Bereich der ersten drei Nanosekunden in Abbildung 6.6b eine sehr geringe Rotverschiebung sichtbar, welche durch die kurze Emission aus dem ^1LE -Zustand verursacht werden könnte. Für die Theorie der beiden parallel emittierenden Zustände spricht, dass sich alle Emissionsspektren zwischen 1,6 ns (^1LE) und 30,5 ns (^1CT) durch eine Linearkombination dieser beiden Spektren modellieren lassen. In Abbildung 6.6e ist eine solche Kombination der Emissionsspektren von 4CzCNOXD:mCP beispielhaft dargestellt. Um auszuschließen, dass die schnelle Fluoreszenz von einem CT-Zustand zwischen der Matrix und dem Emitter verursacht wird, wurden zeitaufgelöste Emissionsspektren von 4CzCNOXD in mCBP, einer anderen Matrix, aufgenommen, die in Abbildung 6.6f dargestellt sind. Diese entsprechen spektral exakt der Emission in mCP. Eine CT-Emission zwischen der Matrix und dem TADF-Emitter ist somit sehr unwahrscheinlich, da die Emission unabhängig von der Matrix ist. Ungeklärt bleibt, ob der emittierende ^1LE -Zustand auf einem Donator oder einem Akzeptor verortet ist.

6.3 Organische Leuchtdioden basierend auf thermisch aktivierter verzögerter Fluoreszenz

Nach der photophysikalischen Untersuchung der TADF-Moleküle wurden die beiden Oxadiazol-Derivate auf ihre Eignung als Emitter in OLEDs getestet. Eine hohe Löslichkeit von über 3 g/l in THF prädestiniert die Emitter für die Herstellung der OLEDs aus der Flüssigphase. Wegen der guten Eigenschaften als Matrix wurde, wie bereits zuvor, mCP verwendet [45]. Die OLEDs wurden gemäß der in Abbildung 6.7a dargestellten regulären Architektur aufgebaut. Hierbei diente eine ITO-Elektrode als substratseitige Anode. Darauf wurde PEDOT:PSS als HIL rotationsbeschichtet, gefolgt von der Emissionsschicht. Als ETL diente aufgedampftes

BP4mPy aufgrund der hohen Triplett-Energie und guten Blockeigenschaften für Löcher. Zur Elektroneninjektion wurde Liq aufgedampft. Die OLED wurde vervollständigt durch eine aufgedampfte Aluminium-Elektrode. Die Emissionsspektren der OLEDs nach Optimierung der Emittierkonzentration, der ETL Schichtdicke und der thermischen Nachbehandlung sind in Abbildung 6.7a dargestellt. Wie schon in der Photolumineszenz zeigen die Oxadiazol-Derivate auch in den OLEDs eine blauverschobene Emission gegenüber 4CzIPN. Diese führt zu einer Verschiebung des Farbortes in Abbildung 6.7b, die auch in den Fotografien der leuchtenden OLEDs in Abbildung 6.7c sichtbar ist. Die Farbe ändert sich von grün (4CzIPN) über türkis (4CzCNOXD) nach himmelblau (4CzdOXD).

Die Strom-Spannungskennlinien der drei OLEDs in Abbildung 6.8a sind sehr ähnlich. Die Einsatzspannung variiert jedoch etwas, was vor allem an der geringeren Effizienz der 4CzdOXD-basierten OLEDs liegt. Die OLEDs mit 4CzCNOXD als Emittier erreichen eine EQE von 15,8 %

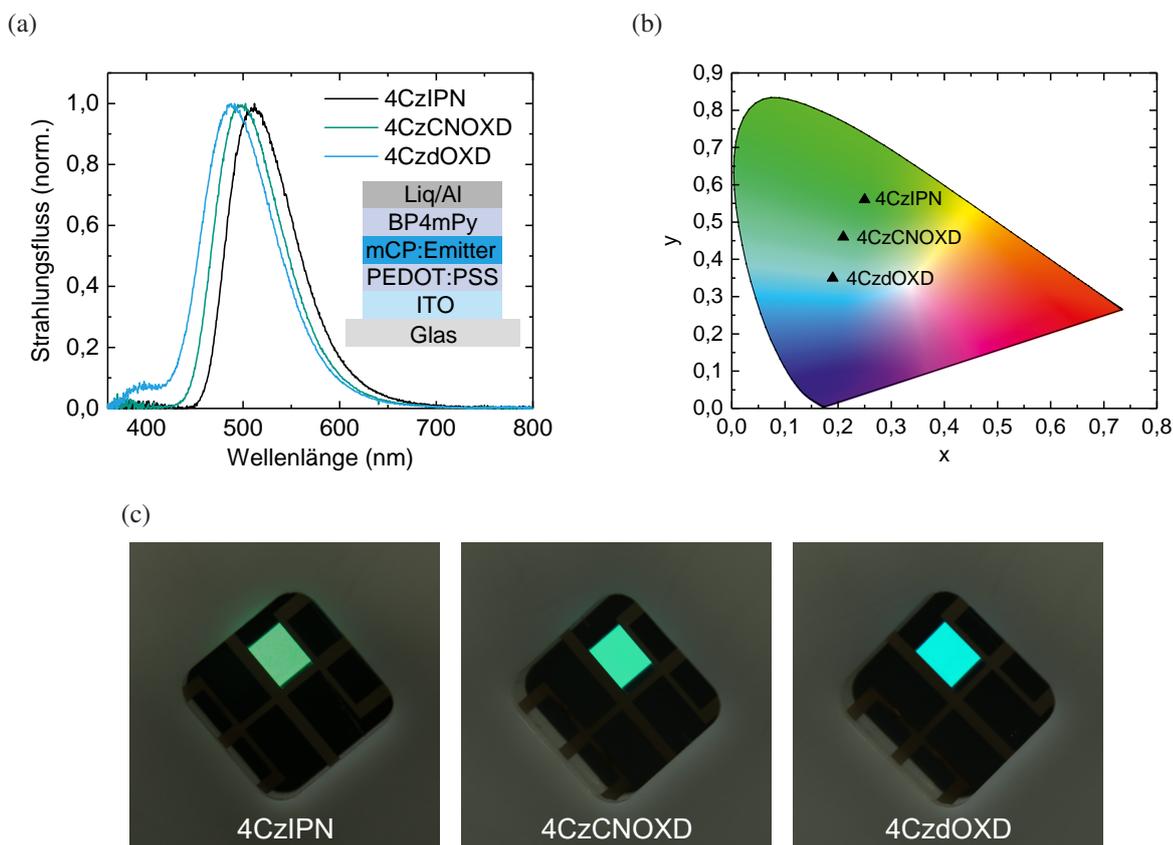


Abbildung 6.7: (a) Emissionsspektren der OLEDs mit den Emittierern 4CzIPN, 4CzCNOXD oder 4CzdOXD und verwendete OLED-Architektur. (b) CIE 1931 Farbtafel. Durch die Akzeptor-Substitutionen ergibt sich eine Farbverschiebung von grün (4CzIPN) über türkis (4CzCNOXD) nach himmelblau (4CzdOXD), was gut in den (c) Fotografien der leuchtenden OLEDs zu erkennen ist. Gesamte Abbildung genehmigt von John Wiley & Sons nach [169].

bei einer Leuchtdichte von 300 cd/m^2 in Abbildung 6.8b. Diese EQE erscheint bei einer typischen Auskopplungseffizienz von maximal 25 % für isotrope Emittoren ungewöhnlich hoch, da die PLQY nur 57 % beträgt (siehe Kapitel 3.2.3). Das entspräche einer Auskopplungseffizienz von 28 %. Jedoch lässt sich die elektrische Anregung nicht immer direkt mit optischer Anregung vergleichen. Wie zuvor gemessen, entsteht bei einer optischen Anregung mehr als 20 % der Emission durch die Rekombination lokaler Exzitonen. Bei einer elektrischen Anregung entstehen zum einen 75 % Triplett-Exzitonen. Zum anderen werden die Singulett-Exzitonen nicht notwendigerweise

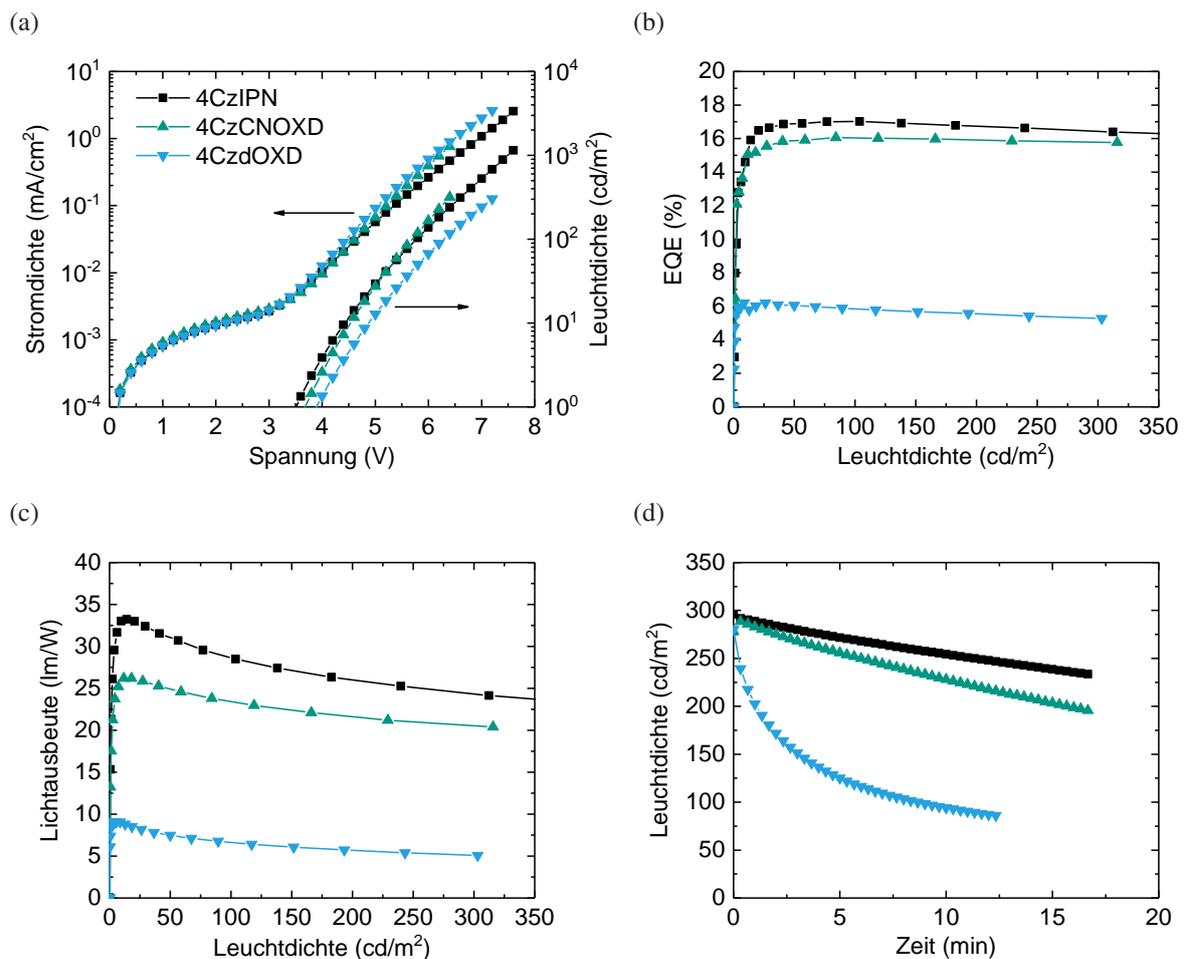


Abbildung 6.8: Optoelektronische Eigenschaften der TADF-OLEDs. (a) Die OLEDs zeigen eine sehr ähnliche Strom-Spannungs-Charakteristik. Durch die geringere Effizienz der 4CzdOXD-OLED werden höhere Spannungen benötigt, um die selbe Leuchtdichte zu erreichen. (b) Die externe Quanteneffizienz von 4CzIPN und 4CzCNOXD ist vergleichbar. 4CzdOXD zeigt eine geringere EQE aufgrund der geringen PLQY. (c) Dieser Trend zeigt sich auch in der Lichtausbeute. Durch geringere Sensitivität des Auges im Blauen ist der Unterschied in der Lichtausbeute stärker als in der EQE. Es handelt sich jeweils um die zweite Messung der OLEDs, da diese teilweise ein Einbrenn-Verhalten zeigten. (d) Lebensdauer der OLEDs bei konstanter Stromdichte. Gesamte Abbildung genehmigt von John Wiley & Sons nach [169].

Tabelle 6.2: Effizienzen und Farbkoordinaten der TADF-OLEDs bei 300 cd/m².

Emitter	EQE (%)	Lichtausbeute (lm/W)	CIE 1931 (x; y)
4CzIPN	16,4 ± 1,0	24,1 ± 1,4	(0,25;0,56)
4CzCNOXD	15,8 ± 0,9	20,4 ± 1,2	(0,21;0,46)
4CzdOXD	5,3 ± 0,3	5,1 ± 0,3	(0,19;0,35)

direkt auf dem Donator oder Akzeptor generiert (siehe Kapitel 2.2.5). Dadurch nimmt anteilig die Emission aus dem ¹CT-Zustand zu. Es werden unter Umständen gar keine lokalen Singulett-Exzitonen mehr erzeugt. Für eine reine Emission aus dem CT-Zustand spricht außerdem, dass die Elektrolumineszenz rotverschoben gegenüber der Photolumineszenz auf Quarz ist. Die PLQY ist deswegen in TADF-Molekülen unter Umständen stark von der Anregungswellenlänge abhängig, weil bei direkter Anregung der CT-Zustände die nicht-strahlende Rekombination aus dem ¹LE-Zustand umgangen werden kann [53]. Eine aussagekräftige PLQY-Messung mit direkter Anregung des ¹CT-Zustands war aufgrund der geringen Absorption und der entsprechend hohen Unsicherheit der PLQY nicht möglich. Diese Ergebnisse lassen aber vermuten, dass eine direkte Exzitonen-Generation auf dieser Art von Emittern zu einer höheren Effizienz führt als eine Langevin-Rekombination, bei der das Exziton auf der Matrix entsteht. Die sogenannte Fallen-unterstützte direkte Rekombination auf dem Emitter (siehe Kapitel 3.2.1) lässt sich durch höhere Emitter-Konzentrationen erreichen.

Die EQE der 4CzCNOXD-OLED ist vergleichbar mit der EQE der 4CzIPN-OLED, welche in der gleichen Architektur eine Effizienz von 16,4 % erreicht. Somit kann durch die einfache Oxadiazol-Substitution eine vergleichbare EQE trotz der Blauverschiebung des Spektrums erreicht werden. Durch diese Blauverschiebung ist die Lichtausbeute in Abbildung 6.8c geringer, da die Sensitivität des Auges in diesem Bereich abnimmt. 4CzdOXD ermöglicht, wie erwartet, eine geringere EQE von 5,3 % bei 300 cd/m² aufgrund der deutlich geringeren PLQY. Außerdem ist im UV-Bereich trotz einer höheren Emitter-Konzentration von 20 wt% eine Emission zu sehen, die von der mCP-Matrix stammen könnte. Dies spricht für eine Langevin-Rekombination und könnte erklären, warum die EQE prozentual geringer ausfällt als durch die PLQY erwartet. Alle OLEDs zeigen kaum Effizienz-Einbußen in der EQE für höhere Leuchtdichten. Das spricht für ein gutes Ladungsträgergleichgewicht und eine geringe Lumineszenzlöschung aufgrund der kurzen Exzitonen-Lebensdauer. Eine Zusammenfassung der OLED-Effizienzen und der Farbe ist in Tabelle 6.2 dargestellt.

In der Literatur wird größtenteils nur die Effizienz der OLEDs betrachtet [45]. Um Moleküle als Emitter in einer OLED zu qualifizieren, sollte auch die operative Lebensdauer der OLEDs

angegeben werden. Die Lebensdauer einer OLED beschreibt die Zeit, nach der die Leuchtdichte auf einen gewissen Wert gefallen ist. LT95 steht beispielsweise für die Zeit, nach der die Leuchtdichte auf 95 % der ursprünglichen Leuchtdichte gesunken ist. Zur Messung der Lebensdauer werden die OLEDs bei konstanter Stromdichte betrieben. Die Lebensdauer der OLEDs in Abbildung 6.8d liegt bei einer Leuchtdichte von 300 cd/m^2 bei nur einigen Minuten. Vor allem 4CzdOXD degradiert sehr schnell. Das liegt größtenteils an der deutlich höheren Stromdichte, welche benötigt wird, um die gleiche Leuchtdichte zu erhalten. Da 4CzIPN-basierte OLEDs eine sehr lange Lebensdauer aufweisen können, scheint die hier verwendete Architektur nicht stabil zu sein. Es stellt aktuell noch eine Herausforderung dar, sowohl effiziente als auch langlebige OLEDs mit 4CzIPN herzustellen. Die 4CzIPN-basierte OLED mit aktuell längster Lebensdauer von 1315 h (LT95) zeigte nur eine EQE $< 10 \%$ [181]. Außerdem bleiben die Lebensdauern von flüssigprozessierten OLEDs (LT50 = 184 h, EQE = 9,8 %) bislang deutlich hinter vakuumprozessierten zurück [182]. Auch hier zeigt sich eine Reduktion der Lebensdauer (LT50 = 2,2 h) bei einer höheren EQE = 17,2 % der flüssigprozessierten OLED-Architektur [182]. Außer einer Temperaturbehandlung der Emissionsschicht wurde in dieser Arbeit allerdings keine weitere Optimierung der OLEDs bezüglich ihrer Lebensdauer durchgeführt.

6.4 Zusammenfassung

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Emissionsfarbe von 4CzIPN-Derivaten durch gezielte Akzeptor-Substitutionen ins Blaue verschoben werden kann. Diese Substitutionen haben wenig Einfluss auf die TADF-Eigenschaften der Moleküle. Sie beeinflussen jedoch im Fall von 4CzdOXD die nicht-strahlende Rekombinationsrate aus dem Singulett-Zustand in starkem Maße. Die Verwendung der Oxadiazol-Akzeptoren ermöglicht zusätzlich die Anbringung weiterer funktioneller Gruppen [169], was beispielsweise auch eine Anwendung als Biomarker ermöglichen würde. Eine türkise 4CzCNOXD-OLED zeigt mit 15,8 % EQE eine ähnliche EQE wie eine 4CzIPN-OLED (16,4 %). Aufgrund der erhöhten nicht-strahlenden Rekombinationsrate liefert die himmelblaue 4CzdOXD-OLED nur eine Effizienz von 5,3 % bei 300 cd/m^2 . Durch die effiziente RISC und eine entsprechend geringe Exzitonen-Lebensdauer $< 3 \mu\text{s}$ zeigen die OLEDs mit den Oxadiazol-Derivaten als Emittier keine nennenswerten Effizienz-Einbußen in der EQE bis 300 cd/m^2 .

7 Phosphoreszierende Iridium(III)-Dendrimere

Dendrimere sind stark verzweigte Makromoleküle. Sie sind damit deutlich größer als typische niedermolekulare Emittier für OLED-Anwendungen. Aufgrund ihrer Größe ist eine Vakuumprozessierung nicht möglich. Allerdings wird durch die Dendrons die Löslichkeit deutlich erhöht, was die Flüssigprozessierung einiger Iridium-Komplexe erst möglich macht [183]. Die Emission in Ir(III)-Komplexen findet zwischen den Liganden und dem Iridium-Kern statt. Der emittierende Zustand hat also MLCT-Charakter. Die Dendrons, welche an die Liganden angeknüpft werden, können daher auch eine Interaktion der emittierenden Kerne reduzieren. Daraus resultiert in der Folge eine reduzierte Konzentrationslöschung in Schichten [184].

Im ersten Teil dieses Kapitels wird die Abschirmung der emittierenden Kerne von Dendrimer-Emittierern durch die Dendrons genutzt, um weiße OLEDs herzustellen. Bei diesen wird die blaue Emission nur geringfügig durch den roten Emittier gelöscht. Dadurch ist die Farbe der OLEDs weniger anfällig für Konzentrationsschwankungen der Emittier, was zu einem toleranteren Herstellungsprozess führt. Die elementaren Prozesse wie die Ladungsträger-Dynamik, die Exzitonen-Generation und der Exzitonen-Transfer werden mittels transientser Elektrolumineszenz direkt an der OLED untersucht.

Im zweiten Teil wird der Einfluss der Anzahl der Dendrons von blauen Dendrimeren auf die Effizienz und die Lebensdauer untersucht. Die Emissionsschicht dieser OLEDs besteht nur aus dem Emittier ohne eine Matrix. Das vereinfacht den Herstellungsprozess weiter. Hier zeigt der blaue Emittier mit zwei statt einem Dendron pro Liganden eine zweieinhalbfach erhöhte Effizienz und Lebensdauer. Zusätzlich zur einer höheren Photolumineszenz-Quantenausbeute zeigt der Emittier auch eine höhere Stabilität gegenüber Exzitonen als der Emittier mit nur einem Dendron pro Liganden.

7.1 Exzitonen-Dynamik in weißen organischen Dendrimer-Leuchtdioden

Dieses Kapitel basiert auf der folgenden Publikation:

L. Graf von Reventlow, W. Jiang, D. M. Stoltzfus, S. M. Russell, P. L. Burn, A. Colmann, *White Dendrimer Organic Light Emitting Diodes: Exciton Formation and Transfer*, *Advanced Optical Materials* **2020**, 8, 2001289.

Weißlicht kann auf unterschiedliche Weise in OLEDs generiert werden. Die Erzeugung ist erstens durch Abscheidung von mindestens zwei monochromatischen OLEDs aufeinander als Tandem-OLED [13, 185], zweitens durch das Stapeln von mehreren Emissionsschichten (EML) aufeinander [186] oder drittens durch Mischen von verschiedenfarbigen Emittern in einer EML möglich [187–190]. Alle Konzepte wurden bereits in vakuum- und flüssigprozessierten OLEDs implementiert. Tandem-OLEDs sind das am meisten verbreitete Konzept in der Industrie, denn sie benötigen einen niedrigeren Strom im Betrieb, was zu einer erhöhten Lebensdauer führen kann [191]. Allerdings sind Tandem-OLEDs relativ aufwendig in der Herstellung aus der Flüssigphase. Es muss sichergestellt werden, dass durch Prozessierung der nachfolgenden Schichten die bereits abgeschiedenen nicht wieder aufgelöst werden. Das ist durch orthogonale Lösemittel und Barrieren möglich, limitiert aber die Flexibilität in der Verwendung unterschiedlicher Materialien [13]. Aus herstellungstechnischer Sicht wäre das Mischen aller Emitters in einer Schicht von Vorteil. Dadurch müssen weniger Schichten abgeschieden werden was die Herstellungszeit und -kosten reduzieren sollte. Typischerweise bestehen solche Mischsysteme aus einem Emitters mit hoher Energielücke (blaue Emission) und einem Emitters mit niedriger Energielücke (orange-rote Emission). Das Hinzufügen weiterer Emitters kann sinnvoll sein, um die Farbwiedergabe zu erhöhen.

Solche Mischsystem-OLEDs haben eine sehr komplexe Exziton-Dynamik. Wie in Abbildung 7.1 dargestellt, können die Exzitonon sowohl auf der Matrix (g_m), als auch auf dem blauen (g_b) oder dem roten Emitters (g_r) erzeugt werden. Anschließend können Exzitonon mittels Förster- oder Dexter-Energietransfer (FRET oder DET) von der Matrix auf die beiden Emitters (k_{mb} und k_{mr}) oder von dem blauen auf den roten Emitters (k_{br}) übertragen werden. Die Emissionsfarbe wird durch den Anteil strahlend rekombinierender Exzitonon auf dem blauen und dem roten Emitters

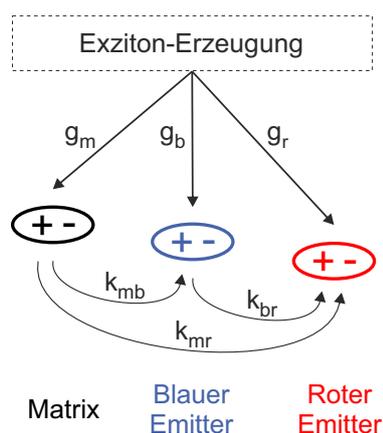


Abbildung 7.1: Exziton-Dynamik in einer weißen Mischsystem-OLED bestehend aus einer Matrix, einem blauen und einem roten Emitters. Exzitonon können auf jedem Molekül erzeugt werden. Ein Exzitonon-Transfer findet von Molekülen mit höherer Energielücke zu jenen mit geringerer Energielücke statt.

bestimmt. Dieser Anteil wiederum hängt von den Energieniveaus ab, welche die Effizienz direkter Fallen-unterstützter Exzitonen-Generation (g_b und g_r) bestimmen. Im Fall einer Langevin-Rekombination, also zunächst einer Exzitonen-Generation auf der Matrix, fließt die Überlappung von Emissions- und Absorptionsspektrum maßgeblich in die entsprechenden Transferraten k_{mb} und k_{mr} ein. Die typischerweise dominierende Rate ist die Transferrate zwischen dem blauen und dem roten Emitter k_{br} . Das Konzept der gemischten EML wird in der Literatur häufig verwendet. Allerdings muss die Konzentration des blauen Emitters ein bis zwei Größenordnungen höher sein, um eine ausgeglichene Emission zu erhalten, was an dem effizienten ET liegt. Typische Konzentrationen liegen bei 10 wt% für den blauen und 0,1 wt% für den roten Emitter [187–190]. Kleine Schwankungen in der Konzentration des roten Emitters können daher zu einer starken Verschiebung der Farbe führen, was eine industrielle Anwendung deutlich erschwert [17]. Ein Konzept, das diese Problemstellung angeht, ist die Verwendung von blauen Dendrimer TADF-Emittern, gemischt mit niedermolekularen phosphoreszierenden Emittern [192]. Ein weiteres Konzept verwendet blaue TADF-Emitter mit starker sterischer Hinderung, gepaart mit gelben TADF-Emittern [193]. Mit beiden Konzepten wurden höhere Konzentrationen des Emitters mit geringer Energielücke erreicht (5 wt% und 2 wt%). Das führt zu einer besseren Kontrolle der Farbe. Durch sterische Hinderung kann die Triplett-Diffusion in TADF-Emittern unterbunden werden, was entsprechend zu verringertem DET auf ein niederenergetisches Molekül führen sollte [194].

In dieser Arbeit wird die Sensitivität der Farbe gegenüber Schwankungen in der Konzentration mit speziell entworfenen Emitter-Molekülen reduziert. Um den Energieübertrag zwischen den Emittern zu verringern, wird nicht nur eine Matrix verwendet, sondern es werden auch die Emitter als Dendrimer-Moleküle ausgeführt. Der emittierende Kern wird dabei durch Dendrons abgeschirmt, welche die Emissions-Eigenschaften kaum beeinflussen [184, 195]. Der Einfluss der molekularen Abschirmung auf den Energietransfer wird direkt in OLEDs spektroskopisch untersucht und somit in der relevantesten Umgebung. Mit den angewendeten Methoden kann nicht nur der ET gemessen werden, sondern auch belegt werden, wo die Exzitonen entstehen, um ein möglichst vollständiges Verständnis vom Funktionsprinzip der OLEDs zu erhalten.

7.1.1 Weiße organische Dendrimer-Leuchtdioden

Um den Effekt der molekularen Abschirmung zu untersuchen, wurden Mischsystem-OLEDs, sowohl aus niedermolekularen Referenz-Emittern als auch aus Dendrimer-Emittern, bestehend aus jeweils einem blauen und einem roten Emitter, hergestellt. Die Strukturformeln der verwendeten Emitter sind in Abbildung 7.2 dargestellt. Der emittierende Kern ist in der entsprechenden Farbe markiert. Die beiden Dendrimere *singly dendronized blue emitter* (engl., SD-blue) und

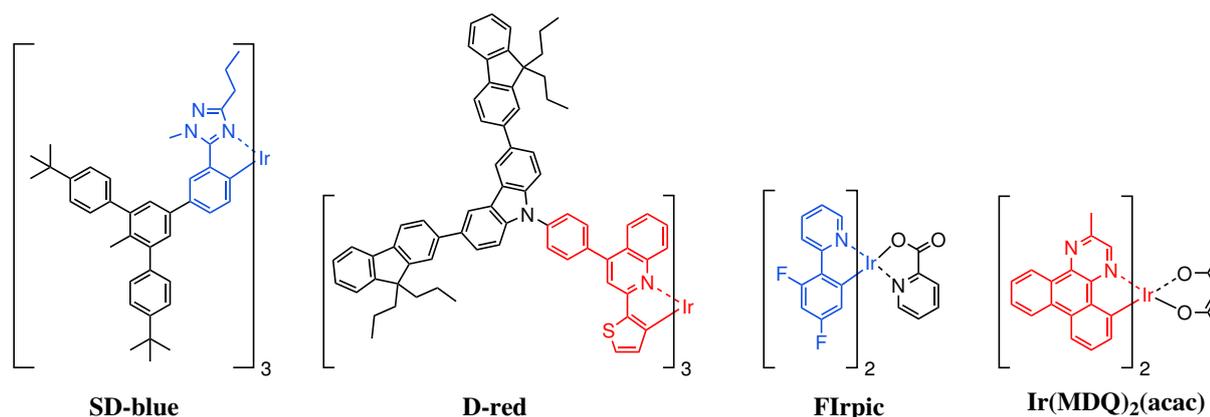


Abbildung 7.2: Chemische Strukturformeln der Emittier. Der emittierende Kern ist in der entsprechenden Emissionsfarbe gekennzeichnet.

dendronized red emitter (engl., D-red) sind Dendrimere der ersten Generation mit Terphenyl-beziehungsweise Fluorenylcarbazolyl-basierten Dendrons. Die Dendrons sind an die Liganden der phosphoreszierenden Ir(III)-Komplexe angeknüpft. Sie haben höhere Exzitonen-Energien, sodass die Emission nur auf dem Kern stattfindet. Die niedermolekularen emittierenden Kerne von SD-blue und D-red konnten nicht als Referenz verwendet werden, da ihre Löslichkeit zu gering ist, um die EML aus der Flüssigphase abzuscheiden [183]. Die Dendrons und deren Oberflächen-Gruppen tragen maßgeblich zur Löslichkeit bei. Daher wurden als niedermolekulare Referenz-Emitter FIrpic und Ir(MDQ)₂(acac) verwendet, die eine ähnliche PLQY und Phosphoreszenz-Lebensdauer aufweisen. Damit besitzen sie vergleichbare photophysikalische Eigenschaften. Außerdem ist ihre Löslichkeit ausreichend hoch für eine Flüssigprozessierung. Die Synthese von SD-blue kann in der Publikation zu dieser Arbeit [196] nachgelesen werden und die Synthese von D-red in [183].¹ In den Experimenten wurde die absolute Emittier-Konzentration von 5 wt% konstant gehalten. Das Verhältnis zwischen rotem und blauem Emittier wurde variiert. Alle OLEDs wurden nach der Schichtabfolge gemäß Abbildung 7.3a hergestellt, bestehend aus ITO, PEDOT:PSS, mCPB mit 5 wt% Emittier, BP4mPy, Liq und Aluminium. PEDOT:PSS und die EML wurden aus einer Lösung rotationsbeschichtet. Die restlichen Schichten wurden thermisch im Vakuum verdampft, um die Reproduzierbarkeit und damit die Vergleichbarkeit der verschiedenen OLEDs zu verbessern. Die Energieniveaus der Materialien sind ebenfalls in Abbildung 7.3a dargestellt. Die Ionisationspotentiale von ITO, PEDOT:PSS und den Dendrimere-Emittieren wurden mit Photoelektronen-Spektroskopie an Luft gemessen. Das geringere IP von SD-blue (5,3 eV) gegenüber D-red (5,6 eV) ist konsistent mit einem geringeren Oxidationspotential in der zyklischen Voltammetrie (0,2 V gegenüber 0,4 V [183] gegen Ferrocen/Ferrocenium).

¹ SD-blue wurde von Dani M. Stoltzfus und D-red von Steven M. Russell unter der Betreuung von Paul L. Burn an der University of Queensland (Australien) synthetisiert.

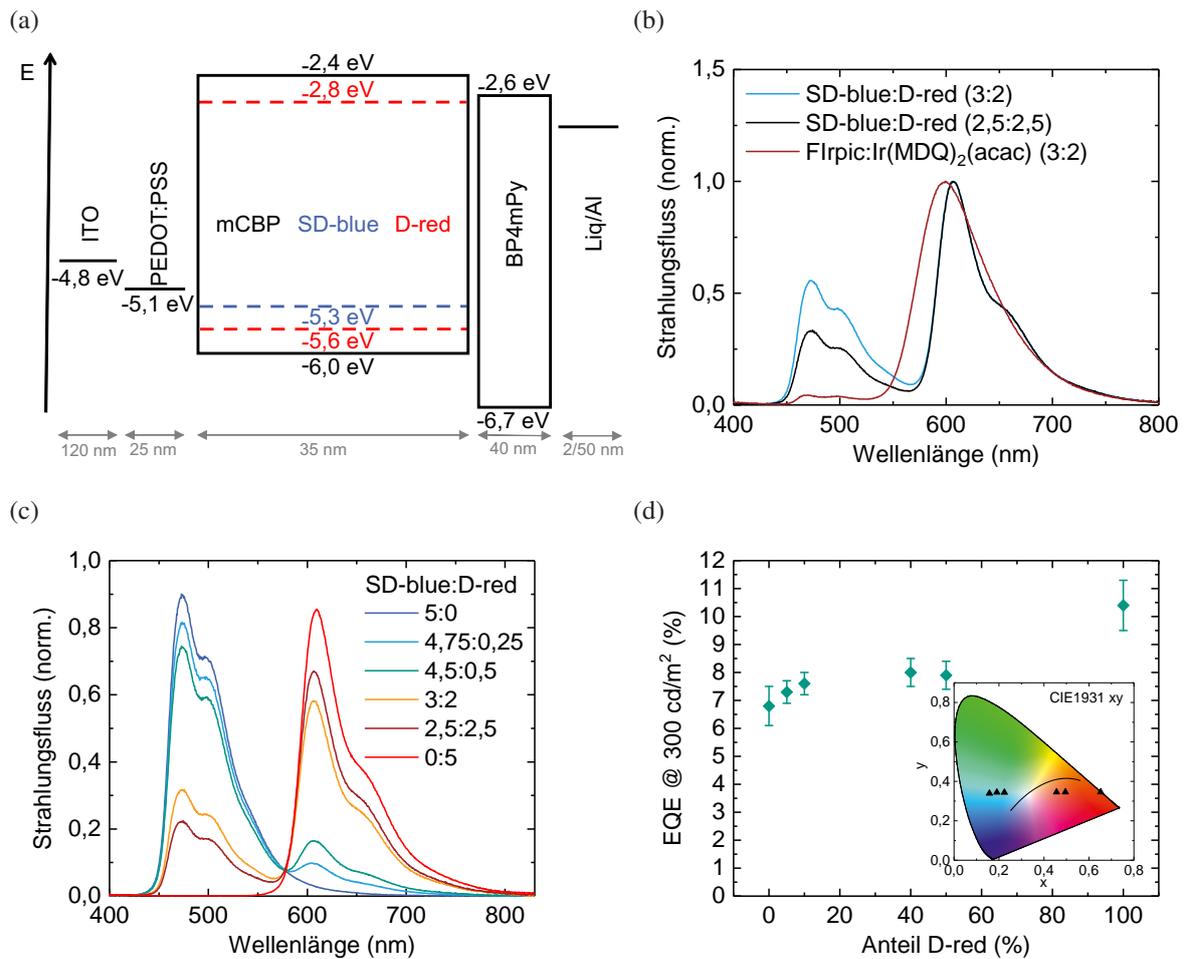


Abbildung 7.3: (a) Energie-Diagramm der Dendrimer-OLEDs. Die Schichtdicken sind unterhalb der jeweiligen Schicht angegeben. (b) Elektrolumineszenz-Spektren der Mischsystem-OLEDs aus Dendrimer- oder niedermolekularen Emitttern. Bei einem Gewichtsverhältnis von 3:2 w/w zeigt die Dendrimer-OLED noch einen großen Anteil blauer Emission, wohingegen kaum Emission von Flrpic in der Referenz-OLED sichtbar ist. Selbst bei einem Verhältnis von 2,5:2,5 w/w (SD-blue:D-red), welches dem molaren Verhältnis der niedermolekularen Referenz-OLED entspricht, zeigt die Dendrimer-OLED deutlich mehr blaue Emission. (c) Normierte EL-Spektren der Dendrimer-OLEDs für verschiedene Mischungsverhältnisse. (d) Die externen Quanteneffizienzen bei 300 cd/m² der Dendrimer-OLEDs steigen mit dem D-red-Anteil. Die Farborte der OLEDs sind im kleinen Diagramm dargestellt.

Die Energielücke von D-red wurde aus der Differenz des Oxidations- und des Reduktionspotentials bestimmt. Aufgrund der nicht zu vernachlässigenden Absorption der ³MLCT-Zustände in phosphoreszierenden Ir(III)-Komplexen kann die Energielücke, also der Abstand zwischen HOMO und LUMO, nicht aus der Absorption bestimmt werden. Ein Reduktionspotential von SD-blue konnte im Lösemittel-Fenster nicht gemessen werden. Daher muss das LUMO von SD-blue flacher als das LUMO von D-red liegen. Da das LUMO von SD-blue flacher ist, besteht eine höhere Injektionsbarriere für Elektronen in SD-blue als in D-red. Das Gegenteil

gilt für die Löcher-Injektion. Außerdem lassen die Energieniveaus vermuten, dass eine direkte Exzitonen-Generation auf SD-blue unwahrscheinlicher ist als auf D-red. Die Energieniveaus von mCBP [100] und BP4mPy [135] wurden der Literatur entnommen. In den niedermolekularen Referenz-OLEDs mit einem Verhältnis von 3:2 w/w (blauer zu roter Emitter) ist nur eine marginale blaue Emission in Abbildung 7.3b sichtbar. Bei einem gleichem Gewichtsverhältnis ist für die Dendrimer-Emitter immer noch ein großer Anteil von blauer Emission vorhanden. Selbst bei einem Verhältnis von 2,5:2,5 w/w, was dem gleichen molaren Verhältnis der niedermolekularen Referenz entspricht, ist ein deutlich höherer Blauanteil zu sehen. Dies ist ein starker Hinweis auf einen verringerten ET zwischen SD-blue und D-red. Durch eine Variation der Verhältnisse kann die Emissionsfarbe linear von himmelblau zu rot eingestellt werden, wie in den Emissionsspektren in der Abbildung 7.3c und den Farbkoordinaten in der Abbildung 7.3d zu erkennen ist. Die EQE bei 300 cd/m^2 steigt mit dem Anteil von D-red von 7 % für reine blaue OLEDs auf über 10 % für reine rote OLEDs. Das liegt an der höheren PLQY von D-red in mCBP ($78 \pm 7 \%$ gegenüber $47 \pm 4 \%$). Die optoelektronischen Eigenschaften der Dendrimer-OLEDs sind in Tabelle 7.1 aufgeführt. Der Farbwiedergabeindex (R_a) ist in allen Fällen niedrig, da keine Emission im grünen Spektralbereich vorhanden ist. Die beiden Emitter wurden jedoch gerade deshalb ausgewählt, weil eine genaue spektroskopische Untersuchung des Energietransfers durch die geringe spektrale Überlappung erst ermöglicht wird.

Tabelle 7.1: Dendrimer-OLEDs: Effizienzen, Farbkoordinaten und Farbwiedergabeindex (R_a) bei 300 cd/m^2 . Die Unsicherheiten (Konfidenzintervall 95 %) ergeben sich aus der Messung mehrerer OLEDs, aus jeweils drei Wiederholungsmessungen an derselben OLED und aus der relativen Unsicherheit des Messaufbaus von 5,8 %. Die Unsicherheiten der Lichtausbeute sind verhältnismäßig hoch, da es bei wiederholten Messungen derselben OLEDs zu einem leichten Anstieg der Spannung kam. Die EQE war über mehrere Messungen stabil.

SD-blue:D-red (w/w)	EQE (%)	Lichtausbeute (lm/W)	CIE (x;y)	R_a
5:0	$6,8 \pm 0,7$	$5,9 \pm 0,7$	(0,16;0,34)	-
4,75:0,25	$7,3 \pm 0,4$	$6,0 \pm 0,8$	(0,19;0,34)	42
4,5:0,5	$7,6 \pm 0,4$	$6,0 \pm 0,7$	(0,22;0,34)	57
3:2	$8,0 \pm 0,5$	$6,1 \pm 0,6$	(0,45;0,34)	41
2,5:2,5	$7,9 \pm 0,5$	$5,7 \pm 0,8$	(0,50;0,35)	45
0:5	$10,4 \pm 0,9$	$6,1 \pm 1,0$	(0,65;0,35)	-

7.1.2 Energietransfer von SD-blue nach D-red

Bereits im Emissionsspektrum wurde sichtbar, dass die Farbe der Dendrimer-OLEDs deutlich weniger empfindlich auf Schwankungen in der Emitter-Konzentration reagiert als die Farbe der niedermolekularen OLEDs. So wird selbst bei einem Verhältnis von 2,5:2,5 w/w immer noch ein signifikanter Blauanteil emittiert. Allerdings ist in allen Fällen die blaue Emission geringer als das molare Verhältnis der Emitter, selbst unter Einbeziehung der geringeren PLQY von SD-blue. Dies bedeutet, dass entweder mehr Exzitonen auf D-red erzeugt werden oder dass trotz der molekularen Abschirmung noch ein ET stattfindet.

Um den kritischen Energietransfer-Radius zu bestimmen, wurden transiente PL-Experimente durchgeführt. Nach der Perrin-Approximation kann ein Energietransfer durch eine sogenannte aktive Kugel beschrieben werden [197]. Befinden sich zwei punktförmige Moleküle in einem Abstand zueinander, der geringer ist als der kritische Radius der Kugel, so findet der ET mit einer Effizienz von 100 % statt. Außerhalb dieses Radius wird keine Energie übertragen. Durch PL-Löschungs-Experimente mit einem Donator und einem Akzeptor lässt sich dieser Radius bestimmen. Da die PLQY eine sehr große Messunsicherheit aufweist, wurde stattdessen die transiente PL gemessen. Die transiente PL stellt ein Histogramm aus tausenden von Messwerten dar (siehe Kapitel 4.2.2), sodass die Unsicherheit geringer ist. Um den kritischen Radius zu bestimmen, wurden Filme mit 5 wt% SD-blue und variabler D-red Konzentration in mCBP auf Quarz rotationsbeschichtet. Anschließend wurde die transiente PL von SD-blue bei 480 nm gemessen. Die Phosphoreszenz-Lebensdauer in Abbildung 7.4a nimmt mit zunehmendem Anteil von D-red aufgrund von ET ab. Weil SD-blue in mCBP keinen mono-exponentiellen Verlauf zeigt, können die Raten für die strahlende und die nicht-strahlende Rekombination nicht bestimmt werden. Daher kann auch die ET-Rate k_{br} nicht aus den Löschungs-Experimenten berechnet werden. Allerdings kann aus den Integralen der transienten PL der relative Anteil bestimmt werden, welcher vom Akzeptor gelöscht wird. Dieser ist in Abbildung 7.4b in Abhängigkeit von der D-red-Konzentration dargestellt. Die experimentellen Daten wurden mit einer Exponentialfunktion angepasst, [197]

$$\frac{I}{I_0} = \exp\left(-\frac{c}{c_0}\right) \quad (7.1)$$

mit der Akzeptor-Konzentration c und der kritischen Transferkonzentration c_0 :

$$c_0 = \frac{3}{4\pi R_0^3} \quad (7.2)$$

Das ergibt einen kritischen Radius von $R_0 = 3,4$ nm. Dabei geht die Perrin-Approximation von punktförmigen Molekülen ohne Ausdehnung aus [197]. Bei einem Durchmesser der Dendrimere

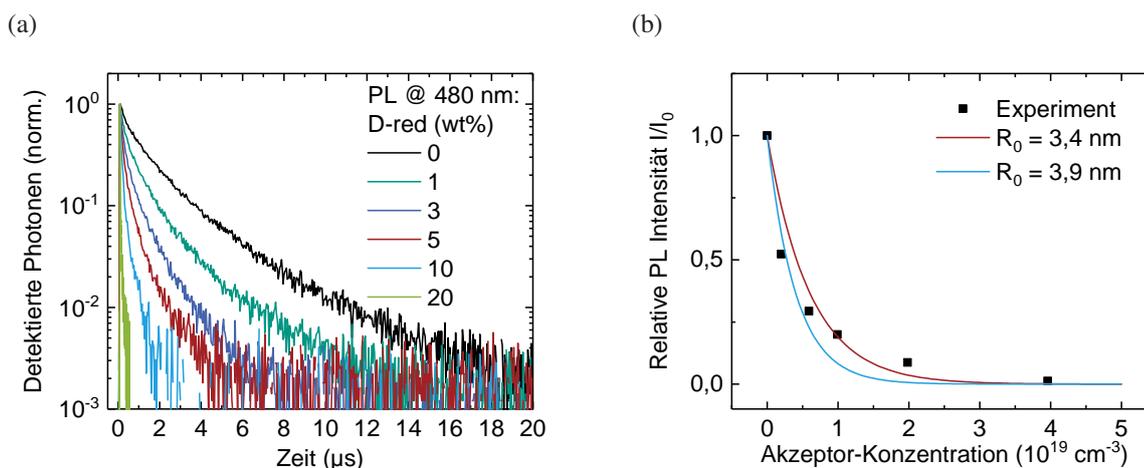


Abbildung 7.4: (a) Transiente PL von SD-blue bei 480 nm. Konzentration: 5 wt% SD-blue + (95 - x) wt% mCBP + x wt% D-red. Die Phosphoreszenz-Lebensdauer von SD-blue nimmt durch den ET nach D-red ab. (b) Relative Änderung der PL Intensität von SD-blue in Abhängigkeit von der D-red-Konzentration. Die PL Intensität wurde aus dem Integral der transienten PL berechnet. Der beste Fit liefert einen kritischen Radius von 3,4 nm. Ein Fit der ersten drei Datenpunkte, bei denen noch keine spektrale Verschiebung von D-red sichtbar ist, liefert einen kritischen Radius von 3,9 nm. Aufgrund des großen Radius' muss auch FRET stattfinden.

von 1 bis 2 nm bedeutet das, dass ab einem Abstand von ungefähr 1,4 nm zwischen SD-blue und D-red die ET-Effizienz 100 % beträgt. Bei genauer Betrachtung der experimentellen Daten fällt allerdings auf, dass der Fit nicht sehr gut ist, weil die Daten keinem mono-exponentiellen Verlauf folgen. Höchstwahrscheinlich liegt das daran, dass D-red bei höheren Konzentrationen Aggregate bildet, sodass nicht mehr von einer homogenen Verteilung im Film ausgegangen werden kann. Dies passt gut zu den Daten, denn das Lumineszenz-Löschen mit zunehmender Konzentration fällt geringer aus als erwartet. Im Spektrum ist außerdem eine Rotverschiebung der Emission von D-red ab Konzentrationen von 5 wt% sichtbar, was ebenfalls für eine Aggregation spricht. Das würde bedeuten, dass der kritische Transfer-Radius tatsächlich größer als 3,4 nm ist. Eine Anpassung der ersten drei Datenpunkte führt zu einem Radius von 3,9 nm. Dieser Radius spricht dafür, dass der ET nicht nur nach dem Austausch-Prinzip (DET) stattfindet, weil hierfür eine Überlappung der Molekülorbitale notwendig ist [30]. Wahrscheinlich findet also auch ein Förster-Resonanz-Energietransfer statt [60]. Diese Messungen wurden jedoch an Schichten auf Quarz und nicht an einem funktionierenden Bauteil durchgeführt. Im Bauteil sind die Prozesse durch optische Kavitäten und elektrische Anregung unter Umständen sehr verschiedenen. Gerade die Phosphoreszenz-Lebensdauer, welche einen sehr großen Einfluss auf den ET hat (siehe Kapitel 2.2.6), sinkt im Bauteil durch Kavitätseffekte mitunter stark [108].

Eine erste Abschätzung, wie viel Energie von SD-blue nach D-red in der OLED transferiert wird (k_{br}), ist durch einen Fit des Emissionsspektrums φ_{WOLED} der weißen OLED möglich. Der

Fit basiert auf der Annahme, dass der Unterschied in der EQE der blauen und roten OLEDs nur von der jeweiligen PLQY abhängt. Das deckt sich gut mit den Messdaten. Außerdem wird angenommen, dass der Exzitonen-Generationsmechanismus in der Mischsystem-OLED gleich abläuft, wie in den jeweiligen monochromatischen OLEDs. Wenn beispielsweise 60 % der Exzitonen auf dem blauen Emitter in der blauen OLED durch Energietransfer von der Matrix entstehen, so verhält es sich in der Mischsystem-OLED gleich. Die molaren Konzentrationen der Emitter c_{blue} und c_{red} sind bekannt. Der einzige freie Parameter, der somit das Verhältnis von blauer zu roter Emission bestimmt, ist der Anteil der Exzitonen η_{ET} auf SD-blue, der nach D-red transferiert wird. Als Gleichung wird das wie folgt notiert:

$$\varphi_{\text{WOLED}}(\lambda) = \varphi_{\text{blue}}(\lambda) \cdot \text{EQE}_{\text{blue}} \cdot (c_{\text{blue}} - \eta_{\text{ET}} \cdot c_{\text{blue}}) + \varphi_{\text{red}}(\lambda) \cdot \text{EQE}_{\text{red}} \cdot (c_{\text{red}} + \eta_{\text{ET}} \cdot c_{\text{blue}}) \quad (7.3)$$

Die EL-Spektren der OLEDs $\varphi(\lambda)$ müssen dazu als Photonenfluss vorliegen und nicht als Strahlungsfluss. Der beste Fit für die Mischsystem-OLED mit einem Verhältnis von 3:2 w/w (SD-blue:D-red), was einem molaren Verhältnis von 7:3 entspricht, liefert einen Anteil von 44 % transferierter Exzitonen (Abb. 7.5a).

Eine direktere Methode, um Exzitonen- und Ladungsträger-Dynamik im Bauteil zu untersuchen, ist die transiente Elektrolumineszenz [109, 198–201]. Diese Messtechnik wurde nachfolgend auf monochromatische und Mischsystem-OLEDs angewendet, um k_{br} in der OLED zu analysieren. Dazu wurden die OLEDs mit einer Amplitude $A = +8$ V gepulst betrieben. Eine kurze Pulslänge von $\Delta t = 500$ ns wurde gewählt, um den Temperatureintrag auf die OLEDs gering zu halten, denn die Messung pro OLED kann bis zu einer Stunde dauern. Nach der Messung wurde erneut die EQE gemessen, um eine Degradation auszuschließen. Die transiente EL wurde im MCS-Modus aufgezeichnet (siehe Kapitel 4.2.3). Durch die bereits erwähnte geringe spektrale Überlappung der Emissionen von SD-blue und D-red kann die transiente EL beider Emitter unabhängig voneinander gemessen werden. Die Transienten wurden bei den jeweiligen Emissionsmaxima von 480 nm (SD-blue) und 620 nm (D-red) gemessen. In Abbildung 7.5b ist zu sehen, dass die Elektrolumineszenz-Lebensdauer von SD-blue durch das Mischen mit D-red abnimmt. Für eine höhere Konzentration von D-red wird die EL-Lebensdauer weiter verringert. Entsprechend kommt es zu einer Verzögerung in der transienten EL von D-red wenn SD-blue hinzugegeben wird, wie in Abbildung 7.5c ersichtlich ist. Allerdings ist die Verzögerung schwächer sichtbar, was dafür spricht, dass Exzitonen nicht nur von SD-blue nach D-red (k_{br}) transferieren, sondern auch direkt auf D-red generiert werden (g_{r}). Für geringere Konzentrationen von D-red ist die Verzögerung in Abbildung 7.5d deutlich stärker zu erkennen, da die Wahrscheinlichkeit für eine direkte Generation von Exzitonen auf D-red abnimmt. Diese Ergebnisse sind ein starkes Indiz für einen ET von SD-blue nach D-red (k_{br}) nicht nur nach optischer Anregung, sondern

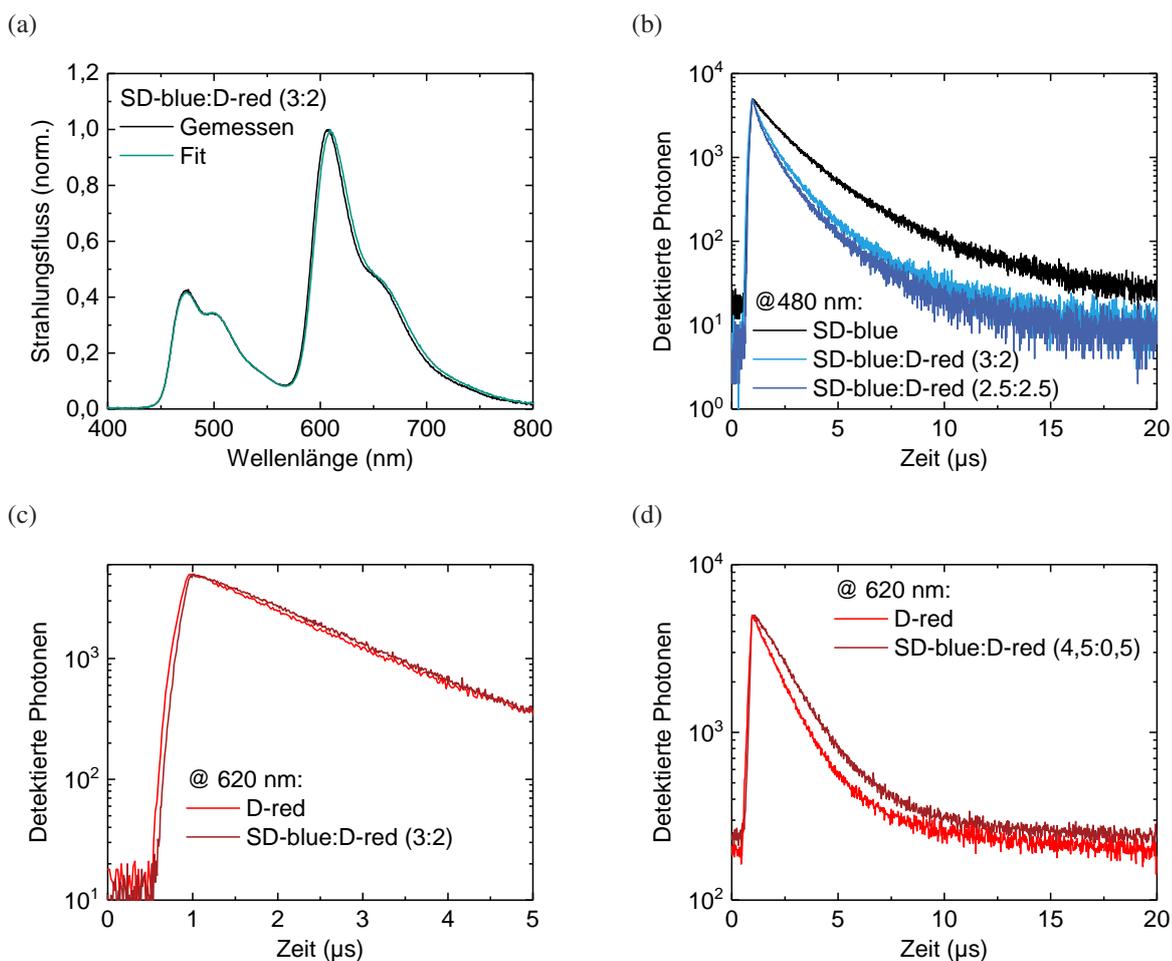


Abbildung 7.5: (a) Gemessenes EL-Spektrum einer Mischsystem-OLED und angepasstes EL-Spektrum aus den EL-Spektren der monochromatischen OLEDs nach Gleichung 7.3. (b) Transiente EL bei 480 nm (SD-blue). Durch den Exzitonen-Transfer nach D-red nimmt die Exzitonen-Lebensdauer von SD-blue ab. (c) Die Verzögerung der transienten EL bei 620 nm (D-red) durch einen Exzitonen-Transfer von SD-blue ist nur schwach sichtbar. (d) Bei einer geringeren Konzentration von D-red ist die Verzögerung deutlicher zu sehen, da die Wahrscheinlichkeit für eine direkte Exzitonen-Erzeugung auf D-red abnimmt.

auch in einer OLED. Unter der Annahme, dass sich die Position der Emissionszone für die verschiedenen OLEDs nicht verändert, kann ein konstanter Purcell-Faktor angenommen werden (siehe Kapitel 3.2.3). Das bedeutet, dass die strahlende Rekombinationsrate von SD-blue in allen OLEDs gleich ist. Somit ist der einzige Prozess, welcher die Exzitonen-Lebensdauer auf SD-blue reduziert, der ET nach D-red. Da die Lebensdauer ebenfalls nicht mono-exponentiell ist, kann durch eine Integration der EL-Transienten nur der relative Anteil an Exzitonen berechnet werden, welche nach D-red übergehen. Für ein Verhältnis von 3:2 w/w (SD-blue:D-red) gehen 42 % der blauen Exzitonen auf D-red über. Dieser Wert stimmt sehr gut mit der Abschätzung aus dem Fit des Emissionsspektrums (44 %) überein. Für ein Verhältnis von 2,5:2,5 w/w erhöht sich der

Anteil auf 52 %, sodass ungefähr die Hälfte der Exzitonen auf SD-blue nach D-red transferiert werden. Das deckt sich ebenfalls sehr gut mit dem spektralen Fit (50 %). Diese Zunahme des ET ist zu erwarten, weil bei einer erhöhten Konzentration von D-red der mittlere Abstand zu einem SD-blue Molekül abnimmt. Abschließend ist anzumerken, dass der ET zwischen den Dendrimeren sehr ineffizient ist, sodass bei einem gleichen Gewichtsverhältnis nur die Hälfte der Exzitonen von SD-blue nach D-red transferiert werden. Das belegt die Qualität des Konzepts zur Verbesserung der Farbstabilität. Eine Veränderung der Konzentration von jeweils 0,5 wt% (von 3:2 nach 2,5:2,5 w/w) der beiden Emitter führt daher nur zu einer geringen Änderung der ET-Rate und der Farbkoordinaten (siehe CIE Farbtabelle in Abb. 7.3d).

7.1.3 Spannungsabhängige Farbverschiebung

Nicht nur die Konzentration der Emitter beeinflusst die Farbe einer weißen OLED. Wie in Abbildung 7.6a zu erkennen ist, steigt der Blauanteil der Mischsystem-OLEDs mit der Leuchtdichte entsprechend der Betriebsspannung. In der Literatur werden solche spannungsabhängigen Farbverschiebungen mit Fallen-Zuständen für Ladungsträger begründet [202–204]. Eine Farbverschiebung aufgrund von Sättigung der roten Emitter, wie es manchmal vermutet wird, ist unwahrscheinlich, da die Moleküldichte die Stromdichte um mehrere Größenordnungen übersteigt [202]. Eine Sättigung wäre nur für extrem geringe Emitter-Konzentrationen möglich. Das ist hier jedoch nicht der Fall. Fallen-Zustände für Ladungsträger können die Farbe allerdings verändern: Bei höheren elektrischen Feldern kann sich die Anzahl der Ladungsträger, welche auf SD-blue und D-red eingefangen werden, durch Unterschiede in der Spannungsabhängigkeit der Fallen-Rate gegenüber dem ungestörten Ladungstransport durch die EML verändern [202, 203]. Das resultiert in einem anderen Verhältnis der Exzitonen, welche direkt auf den Emittern erzeugt werden.

Die Ladungsträger können für mehrere Millisekunden in Fallen-Zuständen im Bauteil verbleiben [97]. Eine strahlende Rekombination dieser Ladungsträger kann daher eine schwache, aber lang anhaltende Lumineszenz erzeugen. Um diese nachzuweisen, wurden wiederum transiente EL-Messungen durchgeführt. Durch die lange Zeitskala und das geringe Signal würde eine direkte Messung dieser Transienten extrem lange Messzeiten benötigen. Daher wurde das Reservoir der gefangenen Ladungsträger durch Variation der Wiederholfrequenz der Spannungspulse unterschiedlich stark befüllt. Die Dauer $\Delta t = 500$ ns, die Amplitude $A = +8$ V des Pulses sowie die Messparameter am Fluoreszenzspektrometer blieben unverändert. In den Abbildungen 7.6b und 7.6c sind die EL-Transienten für Wiederholraten von 1, 10 und 50 kHz im Blauen (480 nm) und im Roten (620 nm) dargestellt. Die Höhe der Transienten am rechten Rand der Diagramme in Richtung 20 μ s und vor dem Puls sind Indikatoren für die Anzahl an Ladungsträgern, welche

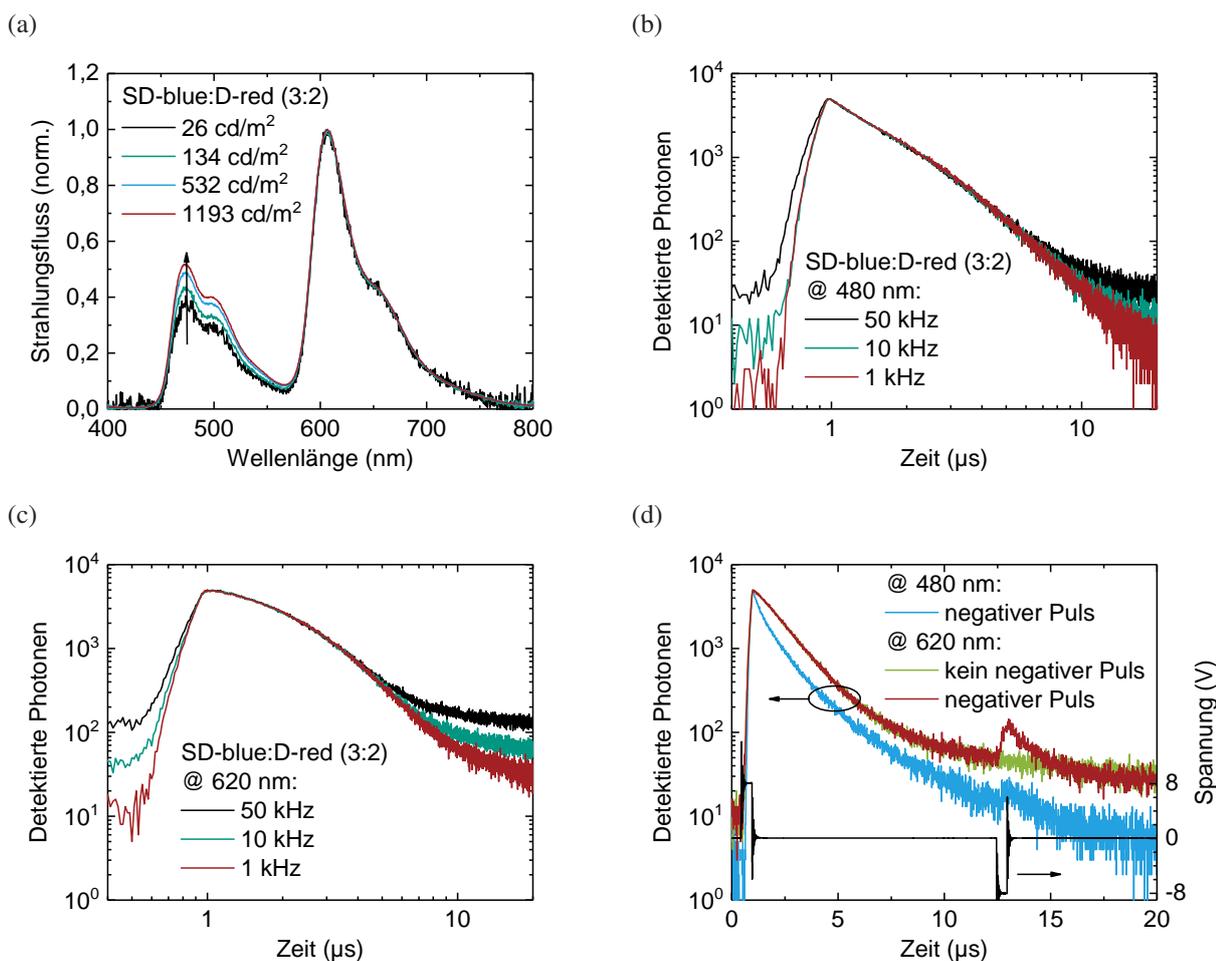


Abbildung 7.6: (a) Spannungabhängiges Emissionsspektrum einer weißen OLED mit einem Emitter-Verhältnis von 3:2 w/w (SD-blue:D-red). Transiente EL dieser OLED mit verschiedenen Puls-Wiederholraten bei (b) 480 nm (SD-blue Emission) und bei (c) 620 nm (D-red Emission) in doppel-logarithmischer Darstellung. (d) Transiente EL der roten Emission mit und ohne negativem Spannungspuls (Wiederholrate 1 kHz). Der gemessene Spannungsabfall mit negativem Puls über der OLED ist auf der rechten y-Achse dargestellt. Die RC-Konstante hat keinen Effekt auf die Transienten, da die Phosphoreszenz-Lebensdauer deutlich länger ist. Der negative Spannungspuls besitzt kaum Einfluss auf die blaue Emission.

sich noch im Bauteil befinden. Ist die Zeit zwischen zwei Pulsen kleiner als die Lebensdauer der Ladungsträger, so werden zum Zeitpunkt des nächsten Pulses noch Photonen emittiert. Die Höhe der Transienten im linken Bereich vor dem Spannungspuls zeigt, dass die Ladungsträger für mehrere hundert Mikrosekunden in der OLED verbleiben. Im Blauen bei 480 nm (Abb. 7.6b) ist die Zählrate vor dem Puls bei einer Wiederholrate von 1 kHz quasi bei null. Also sind keinerlei Ladungsträger mehr im Bauteil, die zu blauer Emission beitragen. Im Roten bei 620 nm (Abb. 7.6c) sind selbst bei einer Wiederholrate von 1 kHz, also nach einer Millisekunde, einige Photonen detektierbar. Weitere Informationen gibt der Anstieg der EL-Transienten. Falls sich noch La-

ladungsträger in der Emissionsschicht befinden, so steigt die Flanke früher, weil die Ladungsträger nicht erst durch die Transportschichten wandern müssen [97]. Im Falle der blauen Emission der Mischsystem-OLED ist die steigende Flanke bei 10 kHz und 1 kHz identisch. Daraus lässt sich schließen, dass nach 100 μs keine nennenswerte Emission mehr von gefangenen Ladungsträgern ausgeht. Die Ladungsträger, die zur roten Emission beitragen, haben jedoch eine Lebensdauer von über einer Millisekunde. Da sowohl SD-blue als auch D-red Triplet-Emitter mit Lebensdauern im Bereich von wenigen Mikrosekunden sind, können eine langlebige Phosphoreszenz oder eine Triplet-Triplet-Annihilation als Ursprung der verzögerten EL ausgeschlossen werden. Langlebige Triplet-Exzitonen auf der Matrix sind ebenfalls unwahrscheinlich, weil SD-blue und D-red unterschiedlich lange verzögerte EL zeigen. Für einen reinen DET von der Matrix auf D-red und nicht auf SD-blue gibt es keine plausible Erklärung. Eher wäre es zu erwarten, dass der DET von der Matrix zu D-blue effizienter ist, da D-red größere Liganden hat. Das wird möglicherweise zu einer besseren Abschirmung des emittierenden Kerns führen. Dies ist jedoch nur eine Vermutung, weil es sich um faciale Ir(III)-Komplexe handelt, die eine Konus-Form haben. Die Dendrons zeigen also alle in einen Halbraum, was den emittierenden Kern im anderen Halbraum offen für Interaktionen lässt.

Die Ladungsträger in OLEDs können Fallen-Zustände besetzen oder Raumladungszonen an Grenzflächen zu benachbarten Schichten aufbauen. Positive Raumladungszonen (Löcher) können sich an der Grenzfläche zur Lochblockschicht BP4mPy aufbauen. Negative Raumladungszonen (Elektronen) an der Grenzfläche zu PEDOT:PSS hingegen sind unwahrscheinlich, weil PEDOT:PSS ein entarteter Halbleiter ist [125], der somit keine Blockfunktion erfüllen kann. Für den Fall, dass Elektronen im Bauteil bleiben, würden diese daher vor allem Fallen-Zustände besetzen. Im Gegensatz zu Exzitonen reagieren Ladungsträger auf ein elektrisches Feld. Um nachzuweisen, dass freie Ladungsträger im Bauteil verbleiben, wenn keine Spannung mehr anliegt, wurde 12 μs nach dem positiven Spannungspuls ein negativer Puls mit gleicher Amplitude und Dauer angelegt. Zunächst werden die Transienten in Abbildung 7.6d mit und ohne negativem Puls bei 620 nm betrachtet. Der negative Puls erzeugt einen starken Anstieg der Elektrolumineszenz. Dieser klingt nach Pulsende mono-exponentiell mit einer Zeitkonstante von 1,2 μs ab. Diese Zeitkonstante entspricht der Phosphoreszenz-Lebensdauer von D-red. Der Anstieg deutet darauf hin, dass Elektronen und Löcher während des negativen Pulses zueinander driften und strahlend rekombinieren [201]. Die transienten EL-Messungen und das Energiediagramm der OLED (Abb. 7.3a) legen nahe, dass die Elektronen an keiner Grenzschicht akkumulieren, sondern in Fallen-Zuständen in der EML gefangen werden. Durch das tiefere LUMO werden Elektronen eher auf D-red gefangen. Das führt dazu, dass die verzögerte EL und die Antwort auf den negativen Puls von D-red stärker ausfällt als die von SD-blue. Löcher hingegen akkumulieren an der Grenzfläche zu BP4mPy. Von dort können sie durch ein negatives elektrisches

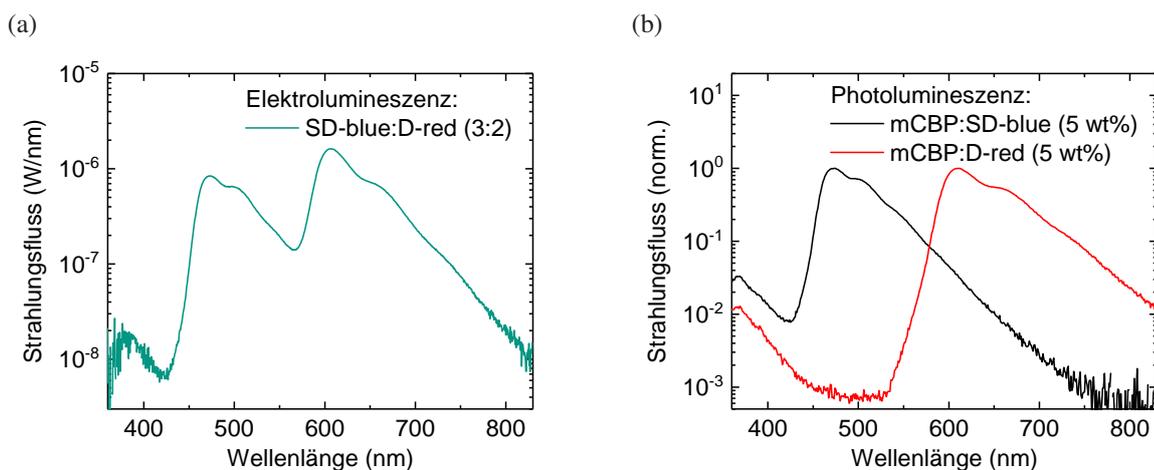


Abbildung 7.7: (a) EL-Spektrum einer Mischsystem-OLED bei einer Leuchtdichte von 1200 cd/m^2 . (b) PL-Spektren von Emissionsschichten auf Quarz (Anregung 340 nm). In beiden Fällen ist eine Emission unterhalb von 400 nm sichtbar, welche der Fluoreszenz von mCBP zugeordnet werden kann.

Feld in Richtung PEDOT:PSS driften, um mit den gefangenen Elektronen zu rekombinieren (g_r). Bei 480 nm (SD-blue, Abb. 7.6d) ist nur eine sehr geringe Antwort auf den negativen Puls zu sehen. So kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass SD-blue keine große Rolle bei der Speicherung der gefangenen Ladungsträger im Bauteil spielt. Das stimmt mit der kürzeren Lebensdauer der verzögerten Elektrolumineszenz in Abbildung 7.6b überein. Den Nachweis, dass auf der Matrix auch Exzitonen erzeugt werden (g_m), liefert das EL-Spektrum der weißen OLEDs. Hier ist eine schwache Emission in der logarithmischen Abbildung 7.7a unterhalb von 400 nm sichtbar, welche der Fluoreszenz von mCBP zugeordnet werden kann. Dieser unvollständige Energieübertrag von der Matrix auf die beiden Emittoren ist wieder ein Zeichen für die gute Abschirmung durch die Dendrons, die einen effizienten Energieübertrag verhindern. Das ist noch deutlicher in Abbildung 7.7b in den PL-Spektren der monochromatischen Emissionsschichten auf Quarz sichtbar, in denen es ebenfalls zu Fluoreszenz von mCBP kommt. Über die Effizienz des Triplett-Energietransfers von mCBP auf die Emittoren kann aus diesen Messungen keine Aussage getroffen werden. Ob es zu direkter Exzitonen-Erzeugung auf SD-blue kommt (g_b), können diese Messungen nicht belegen.

Bezüglich der Spannungs-Abhängigkeit der Emissionsfarbe muss erwähnt werden, dass LEDs in der Regel durch Pulsweitenmodulation gedimmt werden. Dadurch bleibt die Betriebsspannung konstant, sodass eine spannungsabhängige Farbverschiebung eine untergeordnete Rolle spielt. Falls die OLEDs durch Variation der DC-Spannung gedimmt werden, kann diese Änderung der Farbe sogar erwünscht sein. Bei hoher Leuchtdichte steigt der Blauanteil, was zu einer höheren Farbtemperatur führt. Für geringere Leuchtdichten ist die Farbtemperatur entsprechend niedriger. Das entspricht dem natürlichen Zyklus des Sonnenlichts. In den Mittagsstunden ist der

Strahlungsfluss am höchsten mit einer hohen Farbtemperatur. In den Morgen- und Abendstunden sinken der Strahlungsfluss und die Farbtemperatur durch erhöhte Streuung des Blauanteils unter schrägem Lichteinfall in der Atmosphäre. Dieser Verlauf ließe sich durch DC-Dimmen mit einer solchen OLED nachbilden.

7.1.4 Weiße organische Dendrimer-Leuchtdioden mit guter Farbwiedergabe

Zum Nachweis des Energietransfers zwischen den Dendrimer-Emittern wurden zwei komplementär emittierende Dendrimere ausgewählt. Durch verschiedene Mischungsverhältnisse können alle

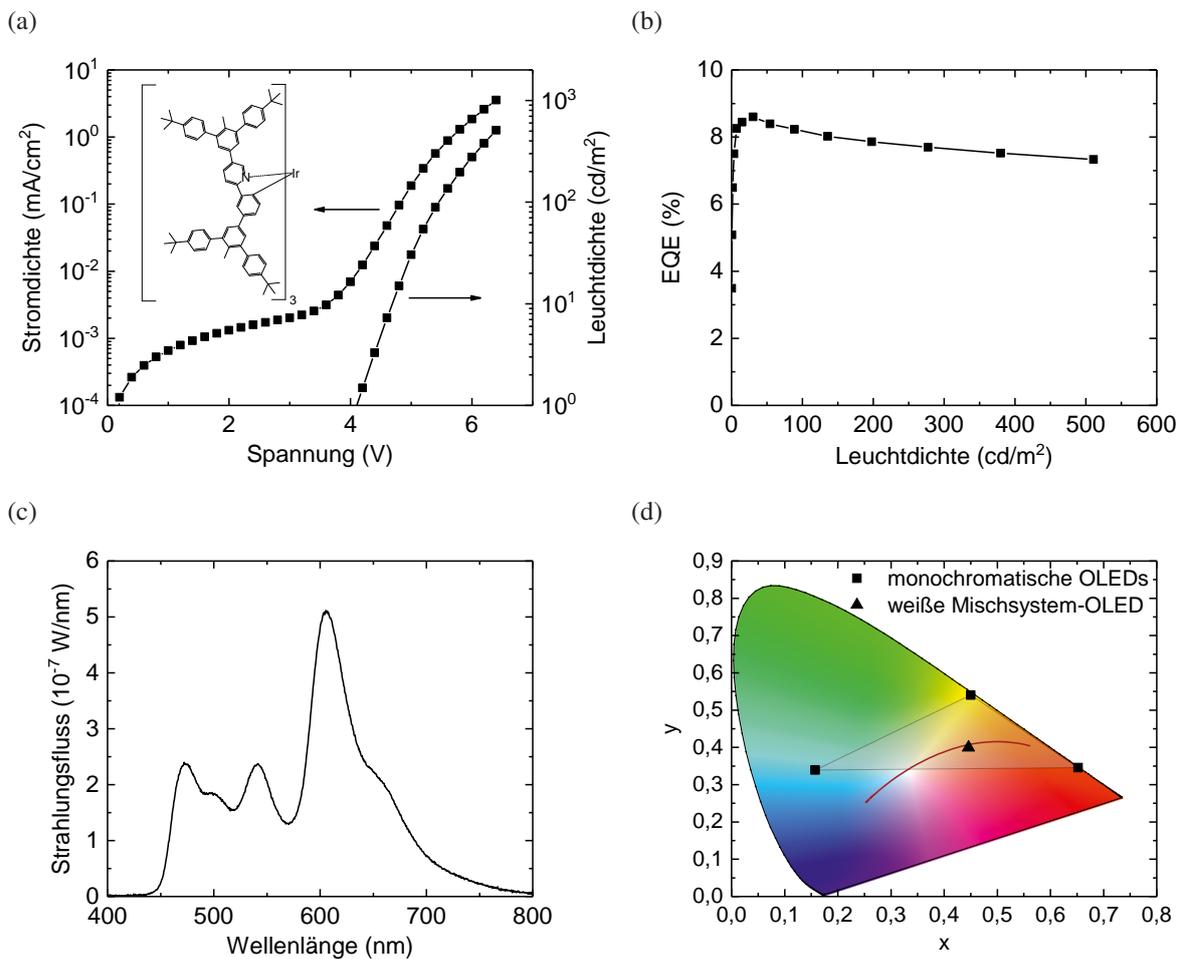


Abbildung 7.8: (a) J - V - L -Charakteristik einer weißen Dendrimer-OLED, bestehend aus SD-blue (3 wt%), D-yellow (0,25 wt%) und D-red (1,75 wt%). Chemische Strukturformel von D-yellow. (b) Externe Quanteneffizienz. (c) EL-Spektrum der weißen SD-blue:D-yellow:D-red-OLED bei 510 cd/m². Fast der gesamte sichtbare Spektralbereich wird abgedeckt, was zu einem hohen Farbwiedergabeindex $R_a = 78$ führt. (d) Durch Mischung der drei monochromatischen Emittler lässt sich jeder Farbort im entstehenden Dreieck erzeugen. Die Farbkoordinaten der warm-weißen OLED in der CIE 1931 Farbtabelle befinden sich direkt auf dem planckschen Kurvenzug bei 2830 K.

Farben entlang einer Geraden zwischen den Farborten der einzelnen Emitter eingestellt werden. Diese Linie schneidet den planckschen Kurvenzug nahe dem Weißpunkt $(x;y) = (0,33;0,33)$ der CIE 1931 Farbtafel. Farbtemperaturen über 5500 K sind in der künstlichen Beleuchtung allerdings normalerweise nicht gewünscht. Außerdem fehlt der Mischsystem-OLED aus zwei Emittlern der grüne Spektralbereich. Das führt zu der bereits gezeigten schlechten Farbwiedergabe von $R_a < 50$ (Tab. 4.1). Um die Farbwiedergabe zu verbessern, wurde der Emitterschicht ein weiteres Dendrimer D-yellow hinzugefügt, das im grün/gelben Spektralbereich emittiert (Strukturformel in Abb. 7.8a) [143]. Die daraus resultierende OLED zeigt mit einer EQE von 8 % eine ähnliche Effizienz wie die Mischsystem-OLEDs aus nur zwei Emittlern (Abb. 7.8b). Durch die zusätzliche Emission im grün-gelben Bereich wird nun jedoch fast der gesamte sichtbare Spektralbereich abgedeckt, was zu einem hohen Farbwiedergabeindex von $R_a = 78$ führt. Das Spektrum der OLED ist in Abbildung 7.8c bei einer Leuchtdichte von 510 cd/m^2 dargestellt. Die resultierenden CIE-Koordinaten von $(x;y) = (0,45;0,40)$ liegen direkt auf dem planckschen Kurvenzug (Abb. 7.8d). Diese Position entspricht einer warm-weißen Lichtfarbe. Die ähnlichste Farbtemperatur beträgt 2830 K und stimmt damit mit der Farbtemperatur von Halogenlampen überein.

7.1.5 Zusammenfassung

Das in dieser Arbeit vorgestellte Konzept der Verwendung von Dendrimer-Emittlern zur Verbesserung der Farbstabilität bezüglich Konzentrationsschwankungen ist ein wichtiger Beitrag zur fehlertoleranten Herstellung von weißen Mischsystem-OLEDs. Die Dendrons schirmen die emittierenden Kerne ab. Daraus resultiert ein größerer Abstand zwischen den emittierenden Kernen und entsprechend verringertem Energietransfer zwischen dem blauen und dem roten Emitter. Indem die Dendrimere niedermolekulare Emitter ersetzen, wurde der Anteil des roten Emitters deutlich erhöht, was zu einer geringeren Empfindlichkeit der Farbe bezüglich Konzentrationsschwankungen führt. Auf diese Weise ist eine hohe Reproduzierbarkeit der Emissionsfarbe möglich. Durch drei verschiedene transiente Elektrolumineszenz-Experimente konnte neben dem geringen Energietransfer eine direkte Exzitonen-Generation auf dem roten Dendrimer nachgewiesen werden. Das Dendrimer dient als Falle für Elektronen. In diesen OLEDs findet die Rekombination zusätzlich nach dem Langevin-Prinzip statt. Die Exzitonen-Generation geschieht auf der Matrix mit anschließendem Energie-Übertrag auf die Emitter. So konnte mithilfe von transienten und stationären Messmethoden direkt an den OLEDs ein umfangreiches Bild der Funktionsweise auf der Ladungsträger/Exzitonen-Ebene entwickelt werden. Diese Methoden lassen sich nicht nur auf Dendrimer-OLEDs anwenden, sondern auf beliebige andere OLEDs übertragen. Durch Hinzufügen eines weiteren gelb-emittierenden Dendrimers wurde außerdem

eine warm-weiße OLED mit einem hohen Farbwiedergabeindex von 78 und einer ähnlichsten Farbtemperatur von 2830 K hergestellt.

7.2 Degradationsmechanismen in blauen Matrix-freien organischen Dendrimer-Leuchtdioden

Die im vorherigen Kapitel beschriebenen weißen Dendrimer-OLEDs ermöglichen bereits eine deutlich einfachere Herstellung als Tandem-OLEDs, da eine geringere Anzahl an Schichten prozessiert werden muss. Außerdem beseitigen die weißen Dendrimer-OLEDs das Hauptproblem von Mischsystem-OLEDs: Die Farbe ist deutlich toleranter gegenüber Schwankungen in der Konzentration der Emitter. Eine weitere Herausforderung der Flüssigprozessierung ist die Mischbarkeit von Matrix und Emitter. Während des Verdampfens des Lösemittels können sich die Emitter-Moleküle noch bewegen und Aggregate bilden. Daraus folgen eine Konzentrationslöschung der Lumineszenz und eine Effizienzminderung der OLEDs [205]. Diese Aggregation ist bei den Emittern SD-blue und D-red aus Kapitel 7.1 bei Konzentrationen größer 5 wt% trotz der guten Abschirmung durch die Dendrons sichtbar. Bei D-red führt die Aggregation zu einer Rotverschiebung des Spektrums. Im Falle des SD-blue ist eine unerwünschte Emission im roten Spektralbereich sichtbar. Aufgrund der Konzentrationslöschung lieferte D-red in einer OLED ohne Matrix nur eine geringe EQE von 1,4 % [183]. Emitter, die auch ohne Matrix eine hohe Effizienz liefern, wären aufgrund einer weiteren Vereinfachung der Herstellung der OLEDs wünschenswert. Vor allem hocheffiziente blaue Emitter sind im Gegensatz zu grünen und roten phosphoreszierenden Emittern aufgrund ihrer geringen Lebensdauer noch nicht auf dem Markt verfügbar. Der Fokus liegt daher im Folgenden auf flüssigprozessierten blauen Emittern. Das Anknüpfen von Dendrons kann, wie in der Literatur und auch in dieser Arbeit gezeigt wurde, die Abschirmung der emittierenden Kerne von TADF [180, 192, 206] oder von phosphoreszierenden [207, 208] Emittern verbessern. Dadurch erhöhen sich die PLQY im reinen Film und die EQE.

Die Effizienz von Matrix-freien blauen Dendrimer-OLEDs war auf maximal 7,9 % begrenzt [207]. Eine höhere EQE konnte für TADF-Emitter mit starker sterischer Hinderung (19,1 % EQE) [209] oder mit Aggregations-induzierter-Emission (17,2 % EQE) [210] erreicht werden. Für aufgedampfte OLEDs ohne Matrix (19,5 % EQE) konnte gezeigt werden, dass diese in der Lebensdauer entsprechenden OLEDs mit Matrix überlegen sind [211]. Flüssigprozessierte OLEDs werden in der Literatur nur sehr selten bezüglich ihrer Lebensdauer untersucht. Daher wird in dieser Arbeit der Einfluss der molekularen Abschirmung auf Effizienz und Lebensdauer blauer organischer Leuchtdioden ohne Matrix untersucht.

7.2.1 Design und photophysikalische Charakterisierung blauer Dendrimer-Emitter

Da SD-blue Aggregationseffekte zeigt, wurde in Zusammenarbeit mit P. L. Burn und M. Koo-dalingam ein neues Dendrimer *doubly dendronized blue emitter* (engl., DD-blue) entworfen.

SD-blue und DD-blue besitzen die gleichen Liganden. Jedoch ist bei DD-blue an jedem Liganden ein zusätzliches Dendron angebracht, welches die Abschirmung verbessern soll. Die Strukturformeln beider Emitter sind in Abbildung 7.9a dargestellt. Da es sich bei beiden Molekülen um faciale Ir(III)-Komplexe handelt, wird erwartet, dass SD-blue eine Konus-Form aufweist. Die Dendrons zeigen alle in einen Halbraum, sodass der emittierende Kern in Richtung des anderen Halbraums nur schwach abgeschirmt ist. Für DD-blue wird hingegen durch die Kugelform eine bessere Abschirmung des emittierenden Kerns erwartet. Die Absorption beider Emitter in Lösung, normiert auf 340 nm, ist sehr ähnlich (Abb. 7.9b). Unterhalb von 300 nm dominieren die π - π^* -Übergänge der Dendrons. Aufgrund der doppelten Anzahl an Dendrons hat DD-blue in diesem Bereich eine stärkere Absorption. Zwischen 300 und 350 nm sind die Singulett-Übergänge der Liganden sichtbar. Die schwache Absorption bis 450 nm kann dann Singulett- und Triplett-MLCT-Zuständen zugeordnet werden. Die himmelblaue Emission in THF des SD-blue und des DD-blue ist fast identisch. Die jeweiligen Maxima liegen bei 475 nm und 471 nm. Lediglich die Aufspaltung der Triplett-Zustände durch Spin-Bahn-Kopplung ist leicht verschieden (siehe Kapitel 2.2.4), was zu einer unterschiedlichen Strukturierung der Emissionsschulter bei 500 nm führt [212]. Dies zeigt den geringen Einfluss der Dendrons auf die photophysikalischen Eigenschaften der Emitter in Lösung. Entsprechend ist die PLQY in entgastem THF sehr ähnlich ($70 \pm 7\%$ für SD-blue und $79 \pm 8\%$ für DD-blue). Damit eignen sich diese Emitter sehr gut, um den Einfluss der molekularen Abschirmung durch die Dendrons auf die physikalischen Eigenschaften im Dünnschicht zu untersuchen.

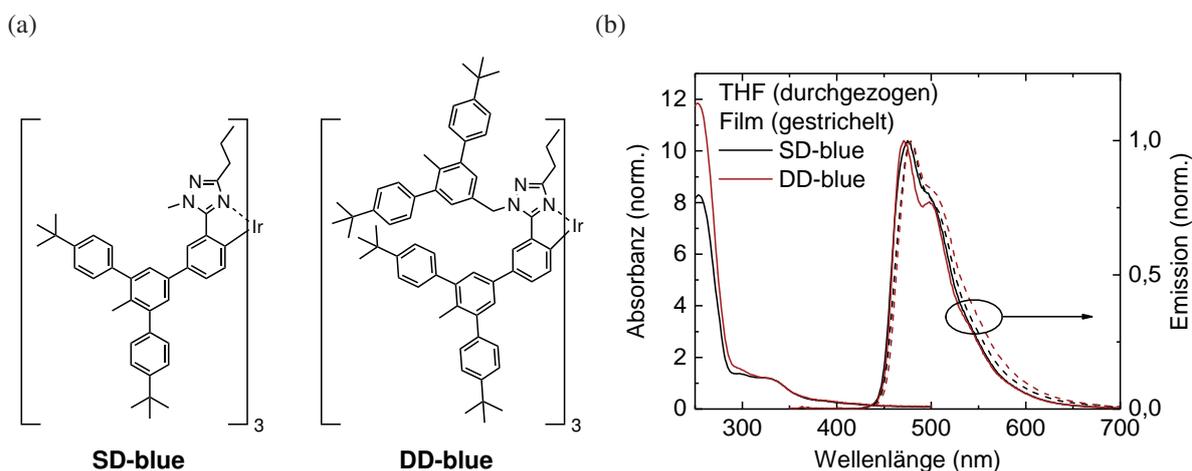


Abbildung 7.9: (a) Chemische Strukturformeln von SD-blue und DD-blue. (b) Absorbanz von SD-blue und DD-blue in THF (linke vertikale Achse) sowie Emission (rechte vertikale Achse in Photonen) in entgastem THF (durchgezogene Linien) und im Dünnschicht auf Quarz (gestrichelte Linien). Die Emission im Feststoff ist nur geringfügig rotverschoben.

Im Dünnfilm zeigt sich tatsächlich der erste Unterschied der photophysikalischen Eigenschaften. Die PLQY von SD-blue sinkt auf $15 \pm 2\%$. Hingegen wird die PLQY von DD-blue weniger beeinflusst. Sie weist weiterhin einen hohen Wert von $45 \pm 4\%$ auf. Gleichzeitig sinken die Phosphoreszenz-Lebensdauern und die transiente PL verändert sich von einem mono- zu einem bi-exponentiellen Verlauf, was ein erstes Indiz für eine Aggregation ist [213]. Hier zeigen sich bereits deutlich verbesserte Eigenschaften durch den doppelten-Dendron-Ansatz. Interessanterweise zeigt DD-blue in Abbildung 7.9b (gestrichelte Linien) eine stärkere, wenn auch generell geringe, Rotverschiebung der Emission im Feststoff gegenüber der Emission in einer Lösung. Diese Rotverschiebung fällt bei SD-blue geringer aus. Eine stärkere Rotverschiebung wird in Ir(III)-Komplexen häufig mit einer stärkeren Aggregation und dadurch mehr Konzentrationslöschung in Verbindung gebracht [214, 215]. In diesem Fall entspricht das jedoch nicht der Beobachtung der höheren PLQY von DD-blue gegenüber SD-blue.

7.2.2 Matrix-freie organische Leuchtdioden

Um den Einfluss der Dendrons auf die optoelektronischen Eigenschaften zu untersuchen, wurden beide Emittoren in der folgenden OLED-Architektur implementiert: ITO (120 nm) - PEDOT:PSS (25 nm) - Dendrimer (35 nm) - TmPyPB (50 nm) - Liq (2 nm) - Al (50 nm). Die Architektur ist in Abbildung 7.10d dargestellt. PEDOT:PSS und die EML aus dem jeweiligen Dendrimer-Emitter wurden aus einer Lösung prozessiert. Die restlichen Schichten wurden thermisch im Vakuum verdampft.

Die in Abbildung 7.10a dargestellten J - V -Kennlinien beider OLEDs sind identisch. Das zeigt, dass die zusätzlichen Dendrons von DD-blue keinen Einfluss auf den Ladungstransport in der EML haben. Die elektrische Einsatzspannung von 2,6 V spricht für eine barrierefreie Injektion der Ladungsträger aus PEDOT:PSS und TmPyPB in die EML. Entsprechend beträgt die optische Einsatzspannung bei einer Leuchtdichte von 1 cd/m^2 nur 2,75 V, was knapp über der Photonenenergie von 2,6 eV (475 nm) liegt. Diese geringe Einsatzspannung ist erstaunlich, weil die Ladungsträger über das HOMO und das LUMO der Emitter transportiert werden müssen. Der Abstand zwischen dem HOMO und dem LUMO ist größer als die Triplett-Energie. Damit ist die Einsatzspannung nicht weit entfernt vom thermodynamischen Limit von 2,2 V für eine blaue Emission, bei dem Spannungsabfälle über Transportschichten nicht berücksichtigt werden [216]. Der einzige Unterschied zwischen SD-blue und DD-blue liegt in der Steigung der V - L -Kennlinie. Hier benötigt die SD-blue-OLED eine höhere Spannung, um die gleiche Leuchtdichte zu erreichen. Dies liegt an der geringeren EQE, welche in Abbildung 7.10b dargestellt ist. Mit DD-blue kann eine EQE von fast 11 % erreicht werden. Hingegen können OLEDs mit SD-blue als Emitter mit einer EQE von unter 4 % nicht einmal die Hälfte dieser Effizienz erreichen. Das entspricht

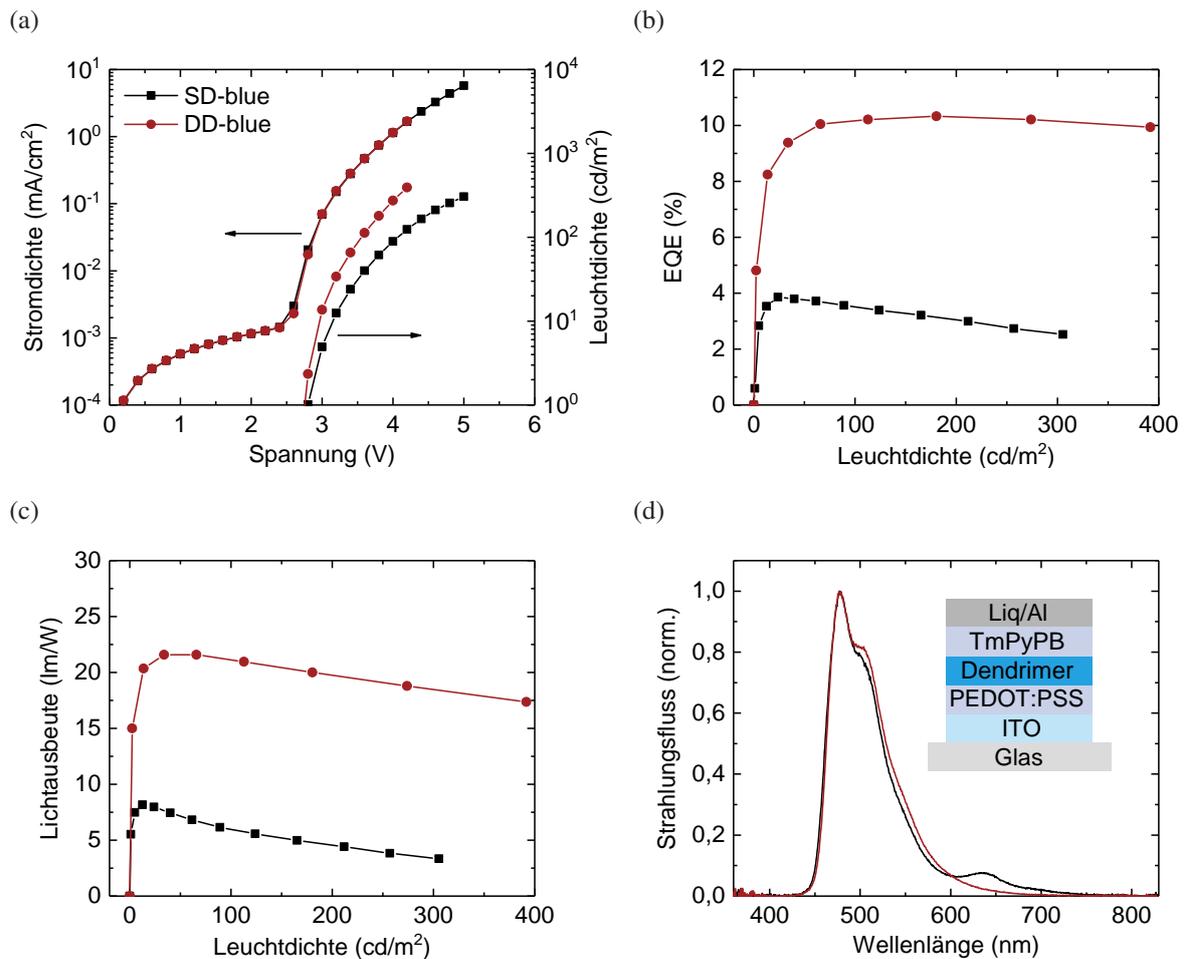


Abbildung 7.10: (a) J - V - L -Charakteristik von OLEDs mit einer reinen EML aus SD-blue oder DD-blue. Bei identischer J - V -Kennlinie zeigt DD-blue eine deutlich höhere (b) externe Quanteneffizienz ($10,5 \pm 0,6$ vs. $3,9 \pm 0,2\%$) und (c) Lichtausbeute ($23,1 \pm 1,3$ vs. $8,2 \pm 0,5$ lm/W). (d) EL-Spektren bei ca. 300 cd/m² und OLED-Architektur. Dargestellt ist jeweils die erste Messung der OLEDs.

den Erwartungen aus der PLQY von DD-blue. Unter der Annahme, dass die PLQY von DD-blue der Quanteneffizienz in der OLED entspricht (siehe Kapitel 3.2.3), ist die Auskopplungseffizienz $\eta_{\text{eff}} = 24\%$. Damit erreicht die DD-blue-OLED die maximal mögliche EQE ohne zusätzliche Auskopplungsstrukturen für isotrope Emittor mit einer PLQY von 45% [121]. Die höhere EQE der DD-blue-OLEDs ist auch in der Lichtausbeute in Abbildung 7.10c ersichtlich. SD-blue als Emittor liefert eine Lichtausbeute von 8 lm/W, wohingegen DD-blue fast das Dreifache erzielt (23 lm/W). Beide OLEDs zeigen eine himmelblaue Emission mit dem Emissionsmaximum bei 477 nm (Abb. 7.10d). Für SD-blue fällt eine parasitäre Emission bei 640 nm auf, die anschließend genauer untersucht wird. Im EL-Spektrum der DD-blue-OLED ist keine rote Emission sichtbar.

7.2.3 Einfluss der molekularen Abschirmung auf die Lebensdauer der organischen Leuchtdioden

Nicht nur in der Effizienz, sondern auch in der Lebensdauer der OLEDs zeigt die bessere Abschirmung von DD-blue ihre Vorteile. In Abbildung 7.11a ist die Leuchtdichte über der Zeit bei einer konstanten Stromdichte von $0,5 \text{ mA/cm}^2$ aufgetragen. Hier erreicht die DD-blue-OLED durch die höhere EQE eine Leuchtdichte von über 100 cd/m^2 , wohingegen mit SD-blue als Emmitter nur eine Leuchtdichte von 40 cd/m^2 erreicht wird. Um die Lebensdauern besser vergleichen zu können, sind die zeitlichen Entwicklungen der Leuchtdichten auf die Anfangsleuchtdichte L_0 in Abbildung 7.11b normiert. Hier zeigt sich, dass die Lebensdauer LT50 für SD-blue-OLEDs bei gleicher Stromdichte, und entsprechend deutlich niedrigerer

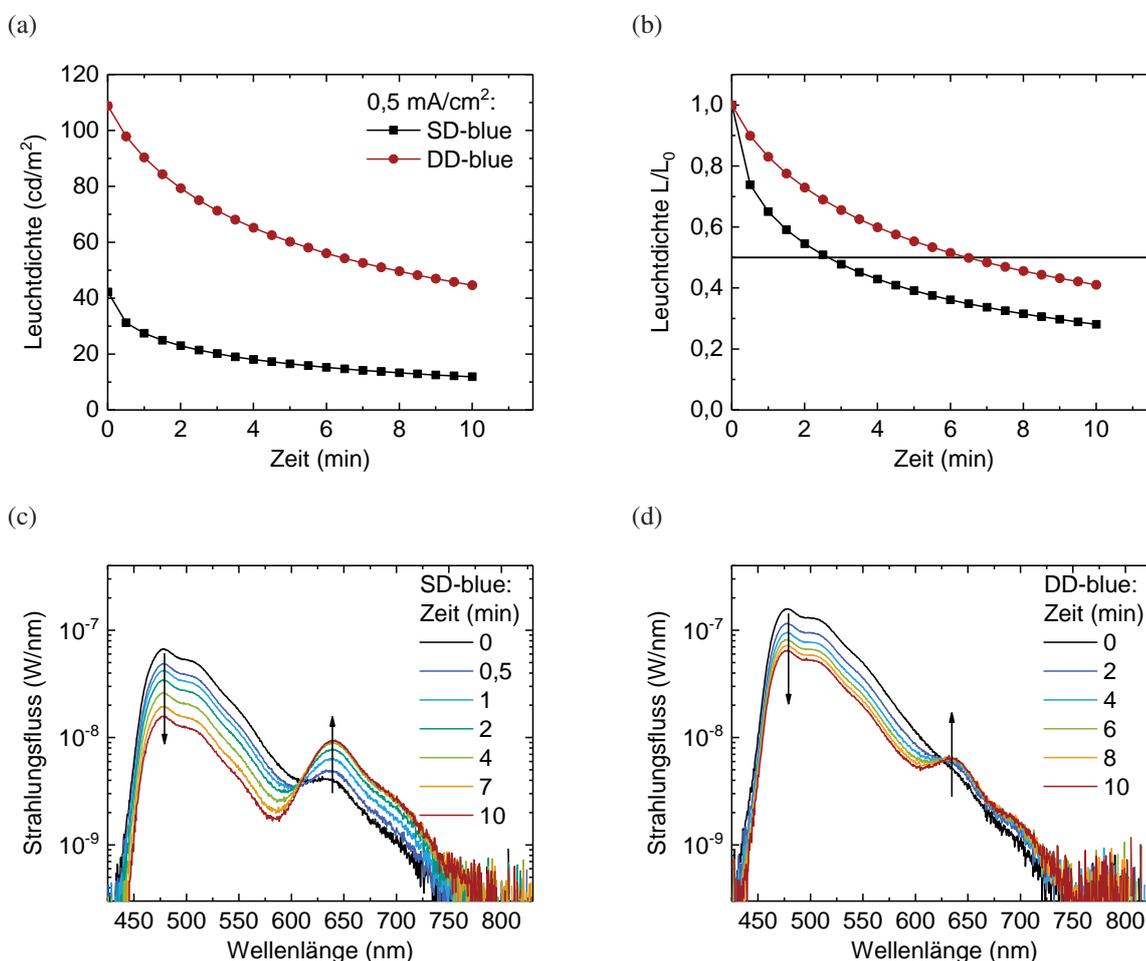


Abbildung 7.11: (a) Lebensdauer Dendrimer-basierter OLEDs bei einer konstanten Stromdichte von $0,5 \text{ mA/cm}^2$. DD-blue-OLEDs zeigen eine 2,6-fach höhere Lebensdauer trotz der höheren Leuchtdichte. (b) Normierte Lebensdauerermessung. Änderung des Elektrolumineszenzspektrums der OLEDs basierend auf (c) SD-blue und (d) DD-blue. Es bildet sich jeweils eine parasitäre Emission bei 640 nm aus.

Leuchtdichte, weniger als die Hälfte beträgt. Dieser Faktor von 2,6 entspricht ziemlich genau dem Unterschied in der EQE von SD-blue und DD-blue. Da die Lebensdauer proportional zur EQE ist, lässt das vermuten, dass der erhöhte Anteil nicht-strahlender Rekombination auf SD-blue zu einer entsprechend höheren Degradation führt. Das ist ein erstes Indiz für Exziton-induzierte Degradation. Bei einer gleichen Leuchtdichte, also einer erhöhten Stromdichte der SD-blue-basierten OLED, wäre der Unterschied in der Lebensdauer noch gravierender. Das führt zu der Vermutung, dass die bessere Abschirmung durch die zusätzlichen Dendrons von DD-blue nicht nur die Effizienz, sondern auch die Lebensdauer der OLEDs verbessert.

Um die zugrundeliegenden physikalischen Prozesse zu verstehen, wurde die Degradation über die Zeit genauer untersucht. Zeitliche Änderungen des Emissionsspektrums können einen Aufschluss über die Degradationsmechanismen geben [217]. Daher wurden die Emissionsspektren in Abhängigkeit der Betriebsdauer untersucht. In der Abbildung 7.11c ist die Veränderung des EL-Spektrums der SD-blue-OLEDs bei einer konstanten Stromdichte von $0,5 \text{ mA/cm}^2$ logarithmisch aufgetragen. Während die Emission von SD-blue bei 480 nm mit der Zeit deutlich abnimmt, steigt die parasitäre Emission, die bereits in Abbildung 7.10d sichtbar war, stark an. Interessanterweise bildet sich für DD-blue eine vergleichbare Emission bei 640 nm aus, welche jedoch nur in logarithmischer Darstellung sichtbar ist (Abb. 7.11d). Solche parasitären Emissionen können auf CT-Emissionen an den Grenzflächen zwischen EML und ETL oder auf Elektromer-Emissionen in der ETL zurückgeführt werden [218]. Aufgrund des hohen LUMO-Levels von TmPyPB von 2,7 eV [137] würde ein CT-Zustand zwischen TmPyPB und den Dendrimeren höchstwahrscheinlich nicht im Roten bei 1,95 eV emittieren. Die HOMO-Level von SD-blue und DD-blue, gemessen mit PESA, liegen bei 5,4 und 5,2 eV. Bei einer entstehenden CT-Energie von 2,7 bis 2,5 eV (460 bis 500 nm) müsste eine sehr starke Stokes-Verschiebung auftreten, um eine Emission bei 1,95 eV zu erhalten. Das Ersetzen von TmPyPB durch BP4mPy oder B4PyMPM führt daher ebenfalls zu einer identischen roten Emission der OLEDs. Um die Transportmaterialien und mögliche Grenzflächeneffekte als Ursache der Emission auszuschließen, wurden OLEDs ohne HIL und OLEDs ohne ETL hergestellt. Die EL-Spektren dieser OLEDs zeigen in Abbildung 7.12a jedoch weiterhin rote Emission. Daher muss der Ursprung in der Emissionsschicht liegen. Durch Subtrahieren des Spektrums der nicht degradierten OLEDs vom Spektrum der degradierten OLEDs nach 10 min elektrischen Betriebs kann die parasitäre Emission berechnet werden. Diese ist in Abbildung 7.12b dargestellt. Sie ist für SD-blue und DD-blue tatsächlich identisch. Dies spricht dafür, dass die Emission von der gleichen Spezies verursacht wird. Um herauszufinden, ob es sich um Phosphoreszenz oder Fluoreszenz handelt, wurde die transiente Elektrolumineszenz an elektrisch degradierten OLEDs gemessen. Dazu wurden die OLEDs gepulst (500 ns, 6 V) betrieben. Die Transienten sind in Abbildung 7.12c eingezeichnet. Bei 480 nm beträgt die Lebensdauer mehr als $1 \mu\text{s}$. Das ist charakteristisch für einen phosphores-

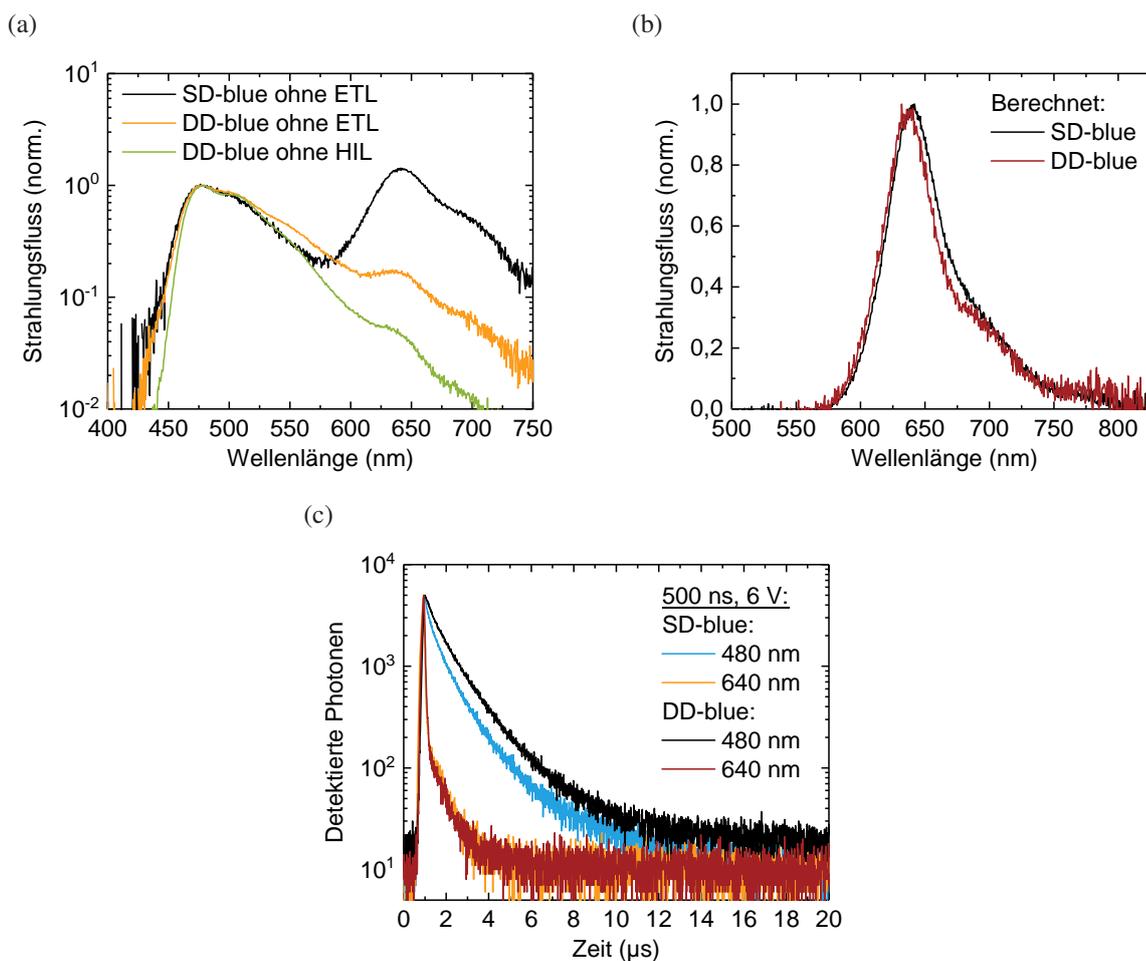


Abbildung 7.12: (a) Elektrolumineszenz-Spektren von SD-blue und DD-blue-basierten OLEDs in unterschiedlichen Architekturen ohne HIL oder ohne ETL. In allen Fällen tritt eine Emission bei 640 nm auf. SD-blue ohne ETL (1. Messung: 472 mA/cm^2 , 9 V), DD-blue ohne ETL (1. Messung, 813 mA/cm^2 , 10 V) und DD-blue ohne HIL (10 min bei $0,5 \text{ mA/cm}^2$, 3,9 V). Zum Betrieb der OLEDs ohne ETL sind sehr hohe Stromdichten nötig, um eine EL zu erreichen. (b) Parasitäre EL, welche im Zuge der Degradation entsteht. Der spektrale Verlauf ist identisch. (c) Transiente EL bei 480 nm und 640 nm der Dendrimer-OLEDs mit HIL und ETL. Die parasitäre Emission bei 640 nm ist deutlich kurzlebiger und damit wahrscheinlich fluoreszierend.

zierenden Zustand und entspricht den Erwartungen. Bei 640 nm sind die EL-Transienten für SD-blue und DD-blue identisch und besitzen zwei Zeitkonstanten (40 ns und $0,7 \mu\text{s}$). Die kurze Zeitkonstante ist durch das RC-Glied, bestehend aus der OLED und dem Ausgangswiderstand der Spannungsquelle, limitiert, sodass die reale Exzitonen-Lebensdauer kürzer sein könnte. Die zweite Komponente lässt sich durch einen negativen Puls reduzieren. Das spricht für eine verzögerte Emission durch gefangene Ladungsträger [97]. Damit ist die rote Emission mit hoher Wahrscheinlichkeit fluoreszierend. Diese deutlich kürzere Lebensdauer als die Lebensdauer der Phosphoreszenz bei 480 nm bedeutet zusätzlich, dass kein Energietransfer von den emittierenden

Triplett-Zuständen von SD-blue oder DD-blue stattfindet. Somit fungiert der rot emittierende Zustand nicht als Exzitonen-Akzeptor. Jedoch wird die Exzitonen-Generations-Effizienz η_{ST} auf den Emittieren reduziert, da es einen konkurrierenden Generations-Prozess gibt.

7.2.4 Exzitonen-induzierte monomolekulare Degradation

Organische Moleküle in OLEDs können thermisch degradieren. Alternativ kann die Degradation auch durch Oxidation oder Reduktion während des Ladungstransports erfolgen. Für Emittier ist die Exzitonenstabilität essentiell. Durch Exzitonen können Moleküle entweder direkt degradieren oder durch Annihilation mit einem weiteren Exziton (z.B. Triplett-Triplett-Annihilation) beziehungsweise einem Polaron (z.B. Triplett-Polaron-Annihilation). Die entstehenden hoch-energetischen Zustände können dann zu einer Molekül-Dissoziation führen. [219]

Um herauszufinden, welche Prozesse der Degradation hier zugrunde liegen, wurden verschiedene Experimente durchgeführt. Eine reine Degradation durch joulesche Wärme ist unwahrscheinlich, da DD-blue eine sehr hohe Zersetzungstemperatur von 380° C besitzt und keinen Glasübergang unterhalb von 250° C zeigt. Entsprechend führt das reine Erhitzen einer DD-blue-OLED auf 80° C für 10 min zu keiner Reduktion der EQE. Eine höhere Temperatur wird im elektrischen Betrieb typischerweise nicht erreicht [220].

Um die Exzitonen-Stabilität unter Ausschluss von Exziton-Polaron-Interaktionen zu untersuchen, dürfen die Exzitonen nicht durch injizierte Ladungsträgern erzeugt werden. Daher wurden OLEDs mit UV-Strahlung bei einer Wellenlänge von 400 nm bestrahlt. Bei 400 nm absorbieren nur die Emittier, weil die Transportmaterialien eine größere Energielücke besitzen. Tatsächlich sinkt die Effizienz der OLEDs nach einer Bestrahlung mit UV (100 mW/cm², 36 s) deutlich. Es entsteht ein sehr ähnliches Elektrolumineszenz-Spektrum wie durch die elektrische Alterung, was in den Abbildungen 7.13a und 7.13b ersichtlich ist. Nach der UV-Bestrahlung trägt die parasitäre rote Emission 5 % zum gesamten Photonenfluss der DD-blue-OLEDs bei. Gleichzeitig sinkt der Photonenfluss von DD-blue im Blauen um 39 %. Diese Verringerung der Emission entspricht ziemlich genau dem Verlust in der PLQY einer UV-bestrahlten DD-blue-Schicht auf Quarz (38 %). Diese Schicht hatte dieselbe Dicke wie die EML. Sie befand sich während der UV-Bestrahlung auf einer reflektierenden Aluminium-Platte, um eine ähnliche Absorption zu erreichen. Daraus lässt sich schließen, dass die Degradation der OLEDs von Exzitonen auf DD-blue verursacht wird. Eine Degradation durch Exziton-Polaron-Annihilation kann ausgeschlossen werden, weil während der UV-Bestrahlung kein Strom an die OLED angelegt wurde. Also findet auch keine nennenswerte Degradation durch Oxidation oder Reduktion während des Ladungstransports statt.

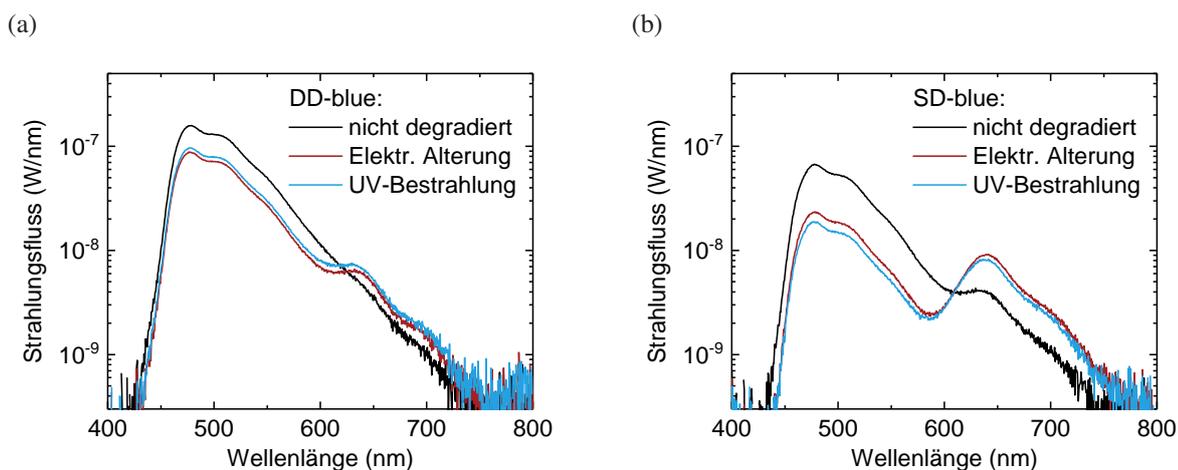


Abbildung 7.13: Elektrolumineszenz-Spektren ($J = 0,5 \text{ mA/cm}^2$) von (a) DD-blue- und (b) SD-blue-OLEDs. Gegenüber dem EL-Spektrum einer nicht gealterten OLED (schwarz) sinkt die Leuchtdichte sowohl durch elektrische Alterung (rot, $0,5 \text{ mA/cm}^2$ für 5 min) als auch durch UV-Bestrahlung (blau, 100 mW/cm^2 für 36 s). In den EL-Spektren der UV-bestrahlten OLEDs bildet sich ebenfalls parasitäre Emission bei 640 nm aus. Die Temperatur wurde während der UV-Bestrahlung überwacht und lag unter 50° C . Das zeigt, dass die Degradation durch Exzitonen auch ohne elektrischen Strom stattfindet.

Bei der UV-bestrahlten OLED mit dem Emittor SD-blue ist die Verringerung des Photonennflusses im Blauen höher als der Verlust in der PLQY (72 % gegenüber 45 %). Dies kann jedoch durch den großen Anteil roter Emission in Abbildung 7.13b erklärt werden. Nach UV-Bestrahlung trägt die rote Emission zu einem Drittel des Photonennflusses der OLED bei. Das reduziert den Anteil generierter Exzitonen, welche phosphoreszierend emittieren können, stark.

Um herauszufinden, ob die Degradation direkt durch Exzitonen entsteht oder durch die Annihilation zweier Exzitonen ausgelöst wird, wurden Lebensdauermessungen an DD-blue-OLEDs mit unterschiedlichen Stromdichten durchgeführt. In Abbildung 7.14a sind die normierten Leuchtdichten aufgetragen. Wird die Lebensdauer LT_{50} über der Stromdichte doppel-logarithmisch aufgetragen, so gibt die Steigung einen Aufschluss über die Anzahl der an der Degradation beteiligten Teilchen (Abb. 7.14b). Für einen bimolekularen Prozess wie TTA müsste eine Steigung von -2 sichtbar werden, da die Wahrscheinlichkeit der Annihilation von zwei Exzitonen quadratisch mit der Exzitonendichte und damit der Stromdichte steigt [221]. Für DD-blue ergibt sich eine Steigung von $-1,3$. Das spricht eher für einen monomolekularen Prozess. Daraus kann geschlossen werden, dass die Emittor im OLED-Betrieb vor allem durch Exzitonen direkt degradieren.

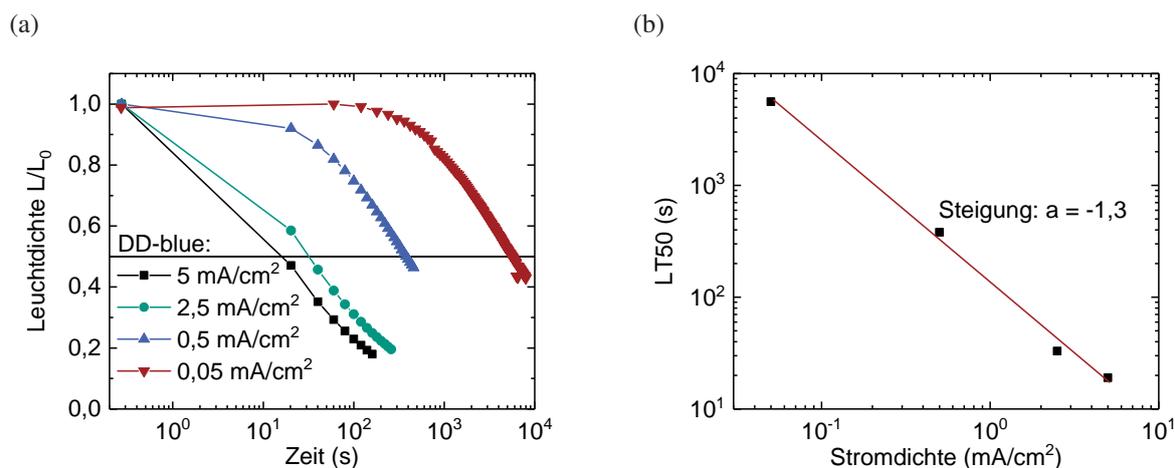


Abbildung 7.14: (a) Normierte zeitabhängige Leuchtdichte L/L_0 von DD-blue-OLEDs für verschiedene Stromdichten. (b) Doppel-logarithmischer Graph der Lebensdauer LT_{50} über die Stromdichte. Ein Fit ergibt eine Steigung von $a = -1,3$. Das spricht eher für einen monomolekularen ($a = -1$) als für einen bimolekularen ($a = -2$) Degradationsmechanismus und schließt die TTA damit als vorherrschenden Degradationsmechanismus weitgehend aus.

7.2.5 Degradation von reinen Filmen durch UV-Bestrahlung

Interessanterweise tritt eine Degradation durch eine UV-Bestrahlung von DD-blue in entgastem Toluol nicht auf. Das bedeutet, dass der Mechanismus, welcher zu Reduktion der PLQY im Feststoff führt, nicht in der Lösung auftritt. Ein Degradationsmechanismus, der in einer Lösung unwahrscheinlich ist, ist die Aggregation von Emitttern und die nachfolgende Konzentrationslöschung [222]. Daher wurden UV-degradierte Filme auf Quarz genauer auf Hinweise für eine Aggregation untersucht. In den Filmen geht die Reduktion der PLQY durch UV-Bestrahlung mit einer verringerten Phosphoreszenz-Lebensdauer einher. Die PL-Transienten sind in den Abbildungen 7.15a und 7.15b dargestellt. Durch Auflösen der degradierten Filme in Toluol wird die Phosphoreszenz-Lebensdauer wiederhergestellt und entspricht der Lebensdauer von unbehandelten Emitter-Molekülen in Lösung.² Das ist ein starkes Indiz für die Erzeugung von Lumineszenzlöschern durch UV-Bestrahlung. Diese reduzieren die PLQY im Film. Werden die Filme wieder aufgelöst, gibt es aufgrund der geringen Konzentration keine Interaktionsmöglichkeiten der Moleküle mehr. Das Ergebnis ist eine Wiederherstellung der Phosphoreszenz-Lebensdauer. Auch eine Lumineszenzlöschung durch aggregierte Emittter ließe sich durch ein Wiederauflösen des Films rückgängig machen.

Eine Aggregation kann zur Bildung neuer Emissionsbanden im roten Spektralbereich führen [78]. Daher wurde die Photolumineszenz in Abhängigkeit der UV-Bestrahlungsdauer untersucht.

² Die Experimente in Abbildung 7.15a und 7.15b und die PLQY-Messungen wurden von Christian Siebert im Rahmen seiner Bachelorarbeit durchgeführt.

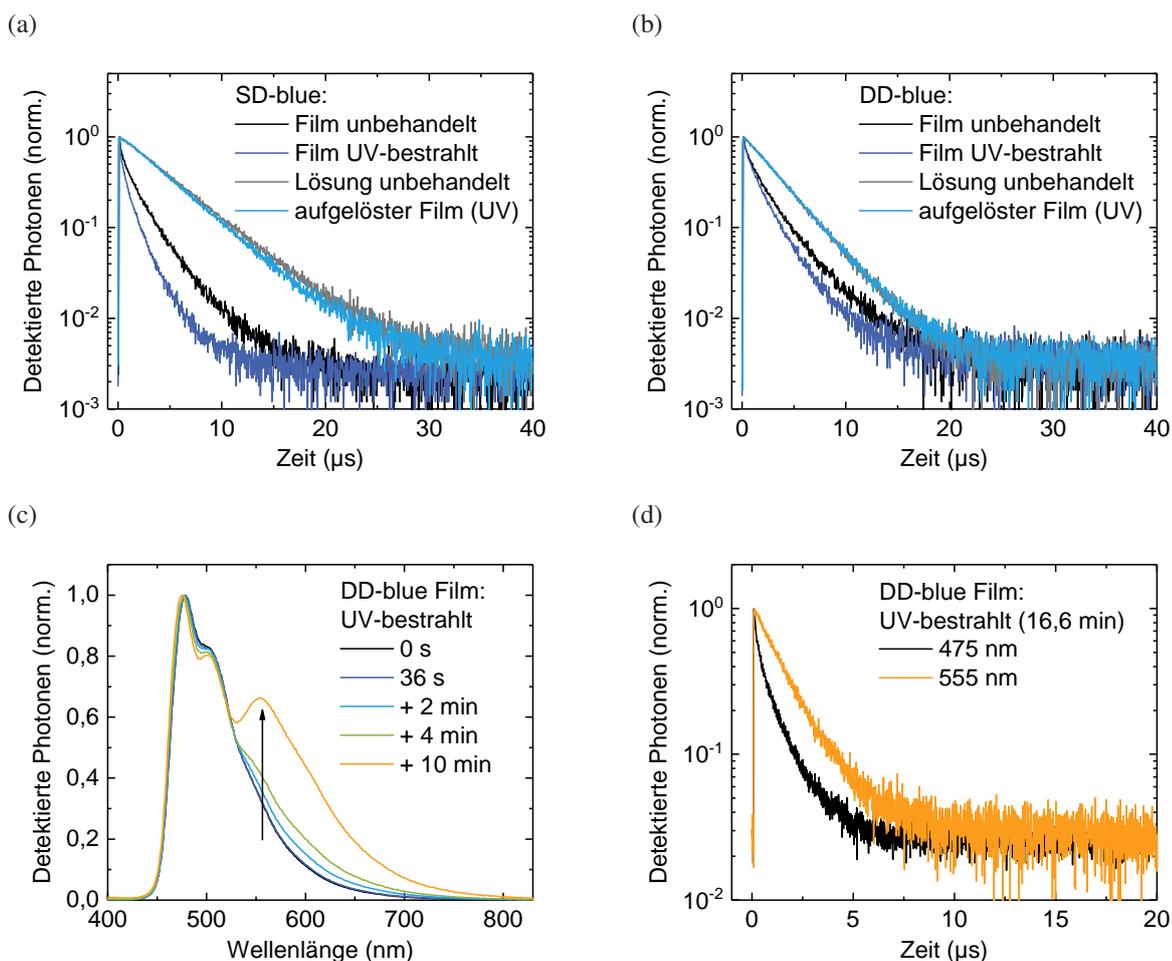


Abbildung 7.15: Transiente Photolumineszenz an Filmen und Lösungen von (a) SD-blue und (b) DD-blue. Durch die UV-Bestrahlung der Emitter auf Quarz sinkt die Phosphoreszenz-Lebensdauer bei 480 nm (schwarz und dunkelblau). Durch Wiederauflösen des UV-bestrahlten Films in Toluol wird die PL-Lebensdauer wieder hergestellt (hellblau). Sie entspricht der Lebensdauer der unbehandelten Emitter in Lösung (grau). (c) Entstehung einer neuen gelben Emissionsbande bei 555 nm durch UV-Bestrahlung eines DD-blue-Films auf Quarz. (d) Transiente PL des UV-bestrahlten Films bei 475 und 555 nm. Die Lebensdauer der neuen Emissionsbande bei 555 nm ($\tau = 1,5 \mu\text{s}$) übersteigt die Lebensdauer bei 475 nm ($\tau_1 = 0,2 \mu\text{s}$, $\tau_2 = 1,2 \mu\text{s}$). Das sind starke Indizien für die Entstehung von aggregierten Lumineszenzlöchern.

Nach einer Bestrahlungsdauer von 36 s, welche für alle UV-Strahlungsexperimente ausgewählt wurde, ist kein Unterschied im Photolumineszenz-Spektrum der DD-blue-Schicht auf Quarz in Abbildung 7.15c sichtbar. Eine deutlich längere Bestrahlungsdauer von über 15 min führt jedoch zur Ausbildung einer neuen Emissionsbande bei 555 nm. Die maximale Temperatur betrug aufgrund der längeren Bestrahlungsdauer bis zu 100°C . Bei gleicher Bestrahlungsdauer und einer Maximaltemperatur von 60°C , welche durch Montieren des Substrats auf einem Metallblock zur Wärmeableitung erreicht wurde, ist die Ausbildung der neuen Emissionsbande

schwächer, aber immer noch deutlich zu erkennen. Das bedeutet, dass eine erhöhte Temperatur zu einer stärkeren Degradation führt. Ohne UV-Bestrahlung hat eine reine Erwärmung des Films keinen Einfluss auf die photophysikalischen Eigenschaften. Um wiederum die Natur der neuen Emissionsbande zu untersuchen, wurden transiente PL-Messungen durchgeführt, die in Abbildung 7.15d dargestellt sind. Die neue Emissionsbande hat eine PL-Lebensdauer von $1,5 \mu\text{s}$, welche die Lebensdauer bei 475 nm ($\tau_1 = 0,2 \mu\text{s}$ und $\tau_2 = 1,2 \mu\text{s}$) übersteigt, sodass diese Spezies einen potentiellen Lumineszenzlöcher darstellt. Aufgrund der längeren Lebensdauer muss es sich um eine phosphoreszierende Spezies handeln.

Die Reduktion der Phosphoreszenz-Lebensdauer in UV-bestrahlten Filmen, deren Wiederherstellung durch Auflösen der Filme und die Entstehung einer weiteren niederenergetischen phosphoreszierenden Emissionsbande sind deutliche Indizien für eine Aggregation durch Exzitonen auf den Dendrimeren [78, 222–224]. Entsprechend lässt sich die verstärkte Ausbildung der Emissionsbande bei 555 nm bei erhöhter Temperatur durch Aggregation erklären. Die erhöhte Temperatur verstärkt die Beweglichkeit der Moleküle, wodurch eine Aggregation beschleunigt werden kann.

7.2.6 Rote Elektromer-Emission in degradierten organischen Leuchtdioden

Eine Emissionsbande bei 640 nm , wie im EL-Spektrum der degradierten OLEDs, ist im PL-Spektrum der Emitter-Filme auf Quarz nicht sichtbar. Weil durch die Experimente mit den unterschiedlichen OLED-Architekturen eine Grenzflächen-Emission ausgeschlossen werden kann, muss es sich bei dieser parasitären Emission um ein Elektromer in der EML handeln. Ein Elektromer ist ein Ladungstransfer-Komplex, der nur bei elektrischer Injektion von Ladungsträgern emittiert und nicht durch die Absorption von Photonen angeregt werden kann [225]. Das liegt daran, dass diese CT-Emission nur entsteht, wenn mindestens eines der beiden beteiligten Moleküle zuvor elektrisch geladen ist. Das erklärt, warum die Phosphoreszenz der Dendrimere in der OLED nicht durch die rot emittierende Spezies gelöscht wird. Da ein Elektromer kaum optisch angeregt werden kann, also eine extrem geringe Absorption besitzt, ist dementsprechend die Überlappung zwischen der Phosphoreszenz der Emitter und Absorption des Elektromers sehr gering. Somit sind der Förster- oder der Dexter-Energietransfer sehr ineffizient (siehe Kapitel 2.2.6). PL-Messungen an degradierten OLEDs zeigen erstaunlicherweise trotzdem eine schwache Emission bei 640 nm . In Abbildung 7.16a ist die Photolumineszenz eines OLED-Pixels in verschiedenen Stadien der Degradation dargestellt. Im zugrundeliegenden Experiment wurde die OLED direkt im Fluoreszenzspektrometer elektrisch kontaktiert und mit einer Stromdichte von 5 mA/cm^2 degradiert. Zwischendurch wurde immer wieder die Photolumineszenz gemessen. Dazu wurde die OLED mit 340 nm angeregt. Bei 380 nm ist daher eine Emission des TmPyPB

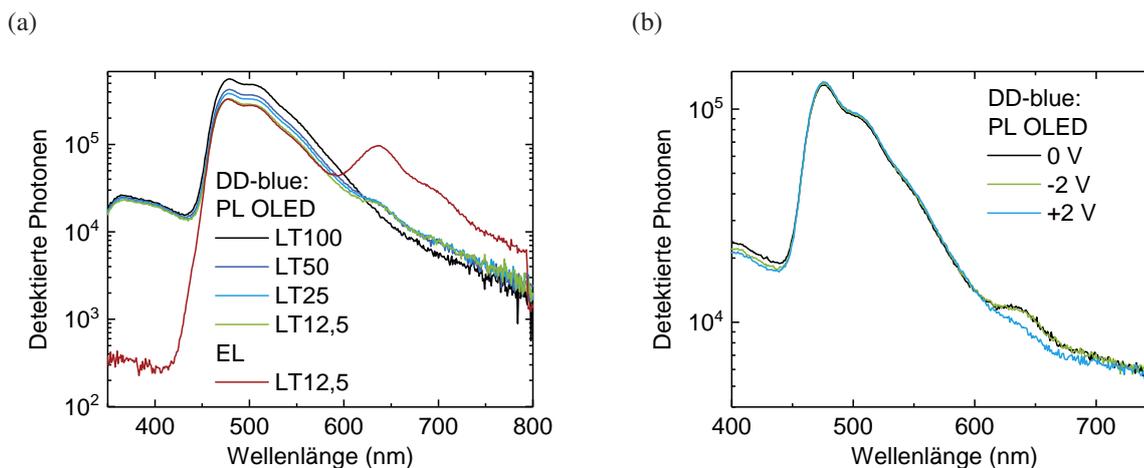


Abbildung 7.16: (a) Photolumineszenzspektren auf einem OLED-Pixel, welches unterschiedlich stark elektrisch degradiert wurde (Anregung 340 nm). Durch elektrische Alterung entsteht auch in der PL rote Emission. Zusätzlich ist das EL-Spektrum bei einer Degradation von LT12,5 aufgetragen, welche eine deutlich höhere Emission bei 640 nm aufweist. (b) PL-Spektren einer OLED, welche sowohl elektrisch als auch durch UV-Bestrahlung (400 nm, 100 mW/cm², 36 s) degradiert wurde, unter verschiedenen angelegten Spannungen. Durch Anlegen von +2 V, was die OLED in den Flachbandfall bringt, kann die rote Emission unterdrückt werden.

zu sehen. Diese ist unabhängig von der Degradation der OLED. Bei 480 nm nimmt die Photolumineszenz mit der Zeit deutlich ab, jedoch in geringerem Maße als die Elektrolumineszenz. Das liegt daran, dass sich die Emissionszone bei elektrischer Anregung typischerweise nicht über die gesamte EML erstreckt [226]. In den vorliegenden OLEDs befindet sich die EML wahrscheinlich eher in der Nähe der ETL, da eine Emissionszone in der Nähe des HIL zu starker Lumineszenz-Löschung durch das PEDOT:PSS führen würde. Weil bei einer optischer Anregung die gesamte EML, also auch örtlich nicht degradierte Bereiche, zur Lumineszenz beitragen, sinkt die PL in geringerem Maße als die EL. Durch die elektrische Degradation entstehen nur Lumineszenzlöcher im Bereich der EL-Emissionszone [227]. Bei 640 nm bildet sich in der PL eine schwache Emission durch die elektrische Degradation aus. Zum Vergleich ist ebenfalls das EL-Spektrum bei LT12,5 dargestellt. Hier zeigt sich, dass die Elektromer-Emission um ein Vielfaches stärker ist und dass keine Emission des TmPyPB mehr zu sehen ist. Die Präsenz der roten Emission in der PL scheint der Theorie der Elektromer-Bildung zu widersprechen. Jedoch ist es, im Gegensatz zu den reinen Filmen auf Quarz, in der OLED nicht gegeben, dass hier keinerlei Ladungsträger vorhanden sind. Aufgrund der unterschiedlichen Austrittsarbeiten der Elektroden und der Selektivität der TmPyPB-ETL kommt es unter UV-Bestrahlung (340 nm) zu einem geringen Photostrom im Bauteil. Bei einer optischer Anregung während der PL-Messung im Fluoreszenzspektrometer wurde ein Strom von 1,6 nA generiert. Auch bei einer Anregung von 405 nm ergibt sich ein Kurzschlussstrom, sodass die Ladungstrennung entweder direkt in

der EML oder an der Grenzfläche zwischen TmPyPB und der EML stattfindet. Tatsächlich kann die Elektromer-Emission durch eine angelegte Spannung von +2 V unterdrückt werden, was in Abbildung 7.16b dargestellt ist. Diese Spannung bringt die OLED in den Flachbandfall, sodass kein Strom mehr erzeugt wird. Auf diese Weise wird das interne elektrische Feld kompensiert, sodass ein ähnlicher Zustand wie bei einem reinen Film auf Quarz erreicht wird, bei dem keine Elektromer-Emission sichtbar ist. Eine negative Spannung von -2 V hat keinen Einfluss auf die Elektromer-Bildung. Die gesamte EML der OLED aus Abbildung 7.16b wurde zusätzlich durch UV-Bestrahlung degradiert, um die Elektromer-Emission stärker sichtbar zu machen. In der OLED aus Abbildung 7.16a ist die Spannungsabhängigkeit der Emission ebenfalls zu sehen. Allerdings ist hier das Spektrum aufgrund der geringeren Emission bei 640 nm deutlich mehr verrauscht.

Eine Elektromer-Bildung ist ein Zeichen für eine Interaktion von Molekülen im Feststoff, welche in flüssigprozessierten Filmen häufig verstärkt auftritt [16]. Entsprechend zeigt SD-blue eine deutlich stärkere Elektromer-Emission als DD-blue, bei welchem die Interaktion durch die Abschirmung der zusätzlichen Dendrons verringert wird. Wie in Abbildung 7.17a dargestellt ist, kann bei SD-blue die Elektromer-Emission durch ein Dispergieren in einer mCPB-Matrix bei einer Konzentration von 5 wt% ebenfalls unterbunden werden. Aufgrund der fehlenden Interaktion entspricht das Emissionsspektrum von SD-blue in mCBP dem in der Lösung und zeigt keine Rotverschiebung. Auch DD-blue besitzt eine deutlich blauverschobene Emission in

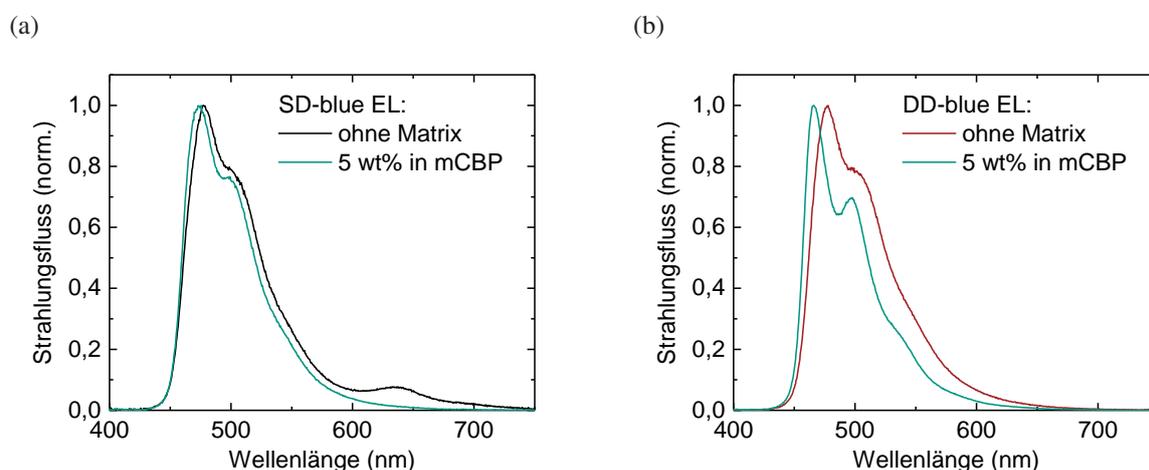


Abbildung 7.17: EL-Spektren von (a) SD-blue in einer Matrix-freien EML und in geringer Konzentration in mCBP (5 wt%) bei einer Leuchtdichte von ca. 300 cd/m² und (b) DD-blue ebenfalls ohne Matrix und in mCBP (5 wt%) bei ca. 600 cd/m². In einer Matrix ist die Emission beider Dendrimere ins Blaue verschoben. Bei SD-blue ist die Verschiebung geringer als bei DD-blue, wie auch beim PL-Spektrum in Lösung (siehe Abb. 7.9b). Durch das Unterbinden von Aggregation wird auch die Elektromer-Emission unterdrückt.

mCBP (Abbildung 7.17b). Das Unterbinden des Elektromers durch das Mischen der Emitter in einer Matrix ist ein weiteres Zeichen für eine Degradation, die durch Exzitonen-induzierte Aggregation in den Matrix-freien OLEDs bewirkt wird [223].

7.2.7 Ursachen einer möglichen Aggregation

Die Dendrimere zeigen eine extrem hohe Glasübergangs-Temperatur. Daher kann die molekulare Aggregation in Schichten nicht durch eine rein thermisch aktivierte Bewegung von Molekülen entstehen [228]. Aus diesem Grund wird eine molekulare Fragmentierung der Dendrimere durch eine Exzitonen-Rekombination vermutet, was eine anschließende Bewegung der Moleküle ermöglicht. Beim emittierenden Kern von SD-blue und DD-blue ohne Dendrons wurde mithilfe von zeitabhängiger DFT berechnet, dass eine Ir-N-Bindung im angeregten Zustand aufbrechen kann [229]. Das bewirkt die Abspaltung eines Liganden und permanente Degradation des Moleküls. Diese molekulare Fragmentierung könnte zu einer Aggregation im Betrieb der OLEDs führen. Eine bekannte Methode zum Nachweis der Zersetzung von Molekülen in degradierten OLEDs ist die Laser-Desorption-Ionisierungs-Massenspektroskopie [217, 230]. Hierfür müssen die zu untersuchenden Moleküle stabil verdampft werden können, da es sonst zur Fragmentierung durch den Desorptionslaser kommt. Durch das hohe Molekulargewicht können die Dendrimere nicht thermisch verdampft werden, ohne zu fragmentieren. Daher wurde die Matrix-assistierte Laser-Desorption-Ionisierung in Kombination mit Flugzeit-Massenspektroskopie (MALDI-ToF) angewendet.³ Dazu wurden Filme auf Quarz durch eine UV-Bestrahlung degradiert und anschließend wieder aufgelöst. Diese Lösung wurde mit einem Matrix-Molekül vermischt, welches eine sehr geringe Verdampfungstemperatur besitzt. Unter der Laser-Bestrahlung verdampft die Matrix zuerst. Sie nimmt dadurch die zu untersuchenden Moleküle mit in die Gasphase, sodass eine Fragmentierung durch den Laser unwahrscheinlich ist. Zur Überprüfung dieser Annahme wurde MALDI-ToF an unbehandelten Proben durchgeführt, welche keine Fragmentierung durch den Laser zeigten.

Bei SD-blue bricht unter UV-Bestrahlung tatsächlich die Bindung zwischen einem Liganden und dem Iridium-Kern. Das Massenspektrum mit der Strukturformel des Fragments ist in Abbildung 7.18a dargestellt. Das Hauptmaximum bei einer Massenladungszahl von 1856 m/z entspricht dem nicht fragmentierten Molekül. Die Maxima bei höheren Massenladungszahlen können möglicherweise durch THF-Peroxide entstanden sein, da THF als Lösemittel zum Ablösen des Films verwendet wurde. Für DD-blue gibt es im Massenspektrum in Abbildung 7.18b lediglich ein kaum nachweisbares Maximum bei 2011 m/z, was der Ablösung eines Liganden entspräche. Allerdings löst sich bei DD-blue ein Dendron vom Triazol des Liganden. So ver-

³ Die MALDI-ToF-Messungen wurden in der Gruppe von Paul L. Burn an der University of Queensland (Australien) durchgeführt.

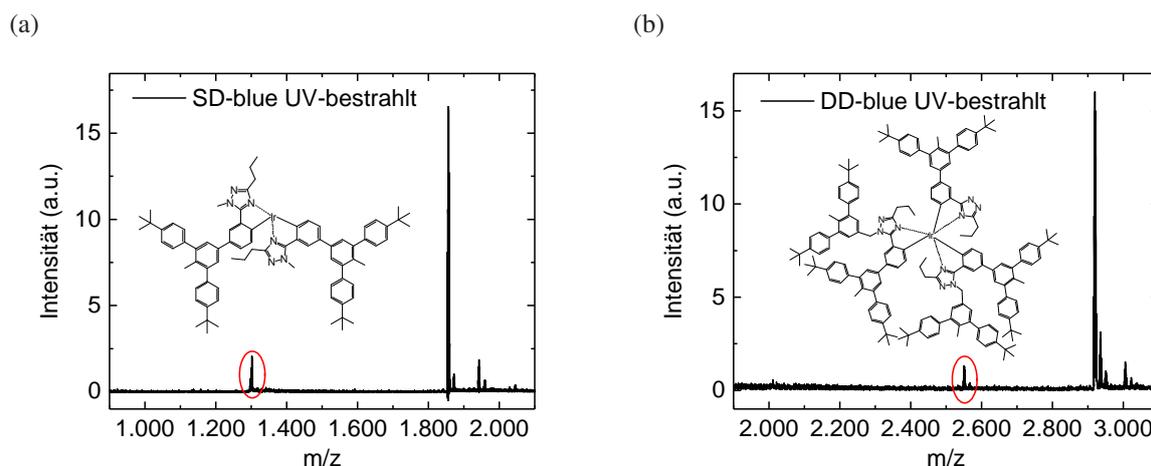


Abbildung 7.18: MALDI-ToF-Messungen von UV-degradiertem (a) SD-blue und (b) DD-blue. Die Massenladungszahlen der dargestellten Degradationsprodukte sind rot eingekreist.

schlechtert sich die Abschirmung des Moleküls. Damit besitzt das Degradationsprodukt von DD-blue eine Kombination aus Dendron und Ligand die identisch zu SD-blue ist. Ob das der Grund für eine spektral identische Elektromer-Emission ist, bleibt ungeklärt. Das Aufbrechen dieser chemischen Bindungen sollte jedenfalls die Beweglichkeit der Moleküle im Film erhöhen. Das würde eine verstärkte Aggregation ermöglichen. Dazu müssten die Moleküle nicht im Film umherwandern, sondern es würde ausreichen, wenn zwei Moleküle näher zusammenrücken. Dass die Degradationsprodukte alleine für die parasitäre rote Emission verantwortlich sind, ist unwahrscheinlich, denn diese Emission tritt nur auf, wenn die Dendrimere aggregieren können. Daher ist weder in mCBP noch in der Lösung eine parasitäre Emission sichtbar.

7.2.8 Zusammenfassung

Durch die gezielte chemische Modifikation eines blauen Dendrimers wurden die Effizienz und die Lebensdauer der Matrix-freien OLEDs jeweils um das Zweieinhalbfache erhöht. Ein zusätzliches Dendron an jedem Liganden erhöht die Abschirmung des emittierenden Kerns. Entsprechend wird die Aggregation der Emitter-Moleküle reduziert, was zu einer deutlich höheren PLQY und EQE führt. Damit konnte eine Matrix-freie himmelblaue OLED mit einer EQE von 11 % hergestellt werden. Die Degradation im Betrieb der OLEDs wird nicht durch Exziton-Polaron-Annihilation verursacht, sondern höchstwahrscheinlich durch Exzitonen-induzierte Abspaltung von Liganden und Dendrons. Hier konnte gezeigt werden, dass es sich um einen monomolekularen Degradationsprozess handelt, in dem eine Molekül-Dissoziation direkt durch ein Exziton entsteht. Die Experimente deuten mit hoher Wahrscheinlichkeit darauf hin, dass dadurch Aggregate entstehen, welche die PLQY reduzieren und zusätzlich zu einer roten Elektromer-Emission

führen. Der doppelt dendronisierte Emitter zeigt auch hier bessere Eigenschaften mit einer geringeren Aggregation und Elektromer-Emission. Daraus folgt, dass eine bessere Abschirmung der emittierenden Kerne bei dieser Moleküle-Klasse nicht nur zu einer erhöhten Effizienz, sondern auch zu einer erhöhten Lebensdauer führt. Trotz der guten Abschirmung zeigt DD-blue eine geringere PLQY im Feststoff als in einer Lösung. So können Exzitonen weiterhin nicht-strahlend rekombinieren. Anhand der vergleichenden Untersuchungen von SD-blue und DD-blue ergibt sich die Theorie, dass eine höhere strahlende Rekombination mit einer geringeren Degradation einher geht, denn strahlende Exzitonen können nicht zu einer Degradation der Moleküle führen. Ein daraus folgendes Designkriterium, um die Lebensdauer der Dendrimer-OLEDs zu erhöhen, wäre eine PLQY von 100 % im Feststoff zu erreichen. Das könnte durch Dendrimere der zweiten Generation, an denen noch weitere Dendrons angebracht sind, erreicht werden.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Die Kostenminimierung ist die wichtigste Voraussetzung zur Kommerzialisierung von organischen Leuchtdioden in der Allgemeinbeleuchtung. Durch die Flüssigprozessierung von OLEDs könnte eine Kostenminimierung erreicht werden. Das Ziel dieser Arbeit war es, die Struktur der verwendeten Moleküle auf die Eigenschaften der OLEDs zu beziehen, um aus diesen Molekülen eine einfache und fehlertolerante Herstellung der OLEDs zu erreichen. Das würde die Kosten in der Herstellung reduzieren und den Anteil fehlerfreier Produkte erhöhen.

Zunächst wurde ein Messplatz für OLEDs entworfen und aufgebaut. Grundlage des Messplatzes ist die gleichzeitige integrale Messung des Lichtstroms und des Emissionsspektrums in einer Ulbricht-Kugel. Daraus können alle relevanten Effizienzen und die Farbeigenschaften berechnet werden. Zusätzlich ist eine Lebensdauer-Messung der OLEDs möglich. Um die Messunsicherheit zu minimieren, wurden Korrekturfunktionen für die spektrale Fehlanpassung des Photometers und für die Selbstabsorption hergeleitet und angewendet. Durch die systematische Vermessung vieler OLEDs und die Kalibrierung der Messgeräte konnte eine geringe Messunsicherheit von 5,8 % bei einem Konfidenzintervall von 95 % erreicht werden.

Gezielte Akzeptor-Modifikationen von TADF-Molekülen erlauben das Einstellen der Emissionsfarbe. Durch zeit- und temperaturabhängige Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass die Substitution einer Nitril-Gruppe von 4CzIPN mit einer Oxadiazol-Gruppe zu einer Blauverschiebung des Emissionsspektrums führt. Diese Substitution hat dabei keinen Einfluss auf die Photolumineszenz-Quantenausbeute und die TADF-Eigenschaften. Eine türkise OLED mit diesem Emitter erreichte mit einer externen Quanteneffizienz von 16 % die gleiche Effizienz wie die grün emittierende 4CzIPN-basierte Referenz-OLED. Eine weitere Substitution der zweiten Akzeptor-Gruppe führte zu einer Verschiebung der Emission ins Himmelblaue. Hier zeigte sich ebenfalls eine effiziente Interkombination vom Triplett- in den Singulett-Zustand. Allerdings erhöhte sich die nicht-strahlende Rekombination aus dem Singulett-Zustand. Daher erreichte diese OLED eine geringere EQE von 5,3 %.

Durch die Verwendung von Dendrimeren anstatt von niedermolekularen Emittern konnten weiße OLEDs hergestellt werden. Deren Farbe reagiert nur geringfügig auf Schwankungen der Emitter-Konzentration. Alle Emitter waren in einer Emissionsschicht gemischt. So wurde die Herstellung gegenüber industriell üblichen Tandem-OLEDs deutlich vereinfacht. Dabei wurde

sich die Abschirmung des emittierenden Kerns durch die Dendrons zunutze gemacht, welche einen effizienten Energieübertrag vom blauen auf den roten Emitter verhindert. Dadurch wurde die Konzentration des roten Dendrimers auf fast 2 wt% erhöht, was die Konzentration in vergleichbaren OLEDs aus niedermolekularen Emittlern um mehr als eine Größenordnung übersteigt. Über transiente Elektrolumineszenz-Messungen wurde nachgewiesen, dass der Energietransfer zwischen den Dendrimern in der OLED gering ist. Durch diese Messungen wurde außerdem gezeigt, dass die Exzitonen auf dem roten Dendrimer zum einen Fallen-unterstützt, also direkt generiert werden. Zum anderen findet die strahlende Rekombination nach dem Dexter- und dem Förster-Energietransfer von der Matrix und von dem blauen Dendrimer statt. Diese Arbeit konnte somit eine umfangreiche Darstellung der Funktionsweise dieser Dendrimer-OLEDs erbringen. Eine weitere Vereinfachung der OLED-Architektur kann durch die Verwendung reiner Emitter ohne eine Matrix in der Emissionsschicht erreicht werden. Zur Herstellung einer Matrix-freien blauen OLED wurde in Zusammenarbeit mit Prof. Paul Burn (UQ) ein weiteres Dendrimer entwickelt, das durch zwei Dendrons pro Liganden abgeschirmt ist. Ziel der Entwicklung war es, die Interaktion der emittierenden Kerne zu verringern. Im Vergleich zum Dendrimer mit nur einem Dendron pro Liganden zeigt sich tatsächlich eine deutlich erhöhte Effizienz (11 % gegenüber 4 % EQE). Diese geringere nicht-strahlende Rekombination führt auch zu einer längeren Lebensdauer, da die Degradation durch Exzitonen direkt verursacht wird. Die Degradation wurde intensiv mit stationärer und transienter Spektroskopie an den OLEDs und an reinen Emitter-Filmen untersucht. Abschließend konnten eine Exzitonen-induzierte Aggregation und die daraus entstehende Elektromer-Emission als wahrscheinlichster Degradationsmechanismus der OLEDs identifiziert werden. Der Zusammenhang zwischen einer höheren strahlenden Rekombinationsrate, einer höheren Effizienz und einer längeren Lebensdauer der Dendrimere stellt ein wichtiges Ergebnis dieser Arbeit da. Er erlaubt eine Optimierung der Emitter in Bezug auf bessere molekulare Abschirmung der emittierenden Kerne. So sollte die Aggregation reduziert und eine höhere Effizienz und eine längere Lebensdauer ermöglicht werden.

Zusammenfassend ermöglichen die in dieser Arbeit eingesetzten Methoden eine umfassende Charakterisierung von OLEDs und ein Verständnis der Funktionsweise auf der Ladungsträger/Exzitonen-Ebene. Die Messtechniken können auf beliebige OLED-Materialien und Architekturen angewendet werden. Sie sind universell einsetzbar. Das Verständnis der Funktionsweise von einfachen OLED-Architekturen auf der molekularen Ebene ist ein wichtiger Schritt zum Design neuer funktionaler Moleküle mit verbesserten Eigenschaften. Solche Moleküle ermöglichen potenziell in Zukunft eine wirtschaftliche Herstellung von OLEDs für die Allgemeinbeleuchtung.

A Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen

CCT	ähnlichste Farbtemperatur (engl. <i>correlated colour temperature</i>)
CI	engl. <i>configuration interaction</i>
CIE	Internationale Beleuchtungskommission (franz. <i>Commission Internationale de l'Eclairage</i>)
CT	Ladungstransfer (engl. <i>charge transfer</i>)
ΔE_{ST}	Singulett-Triplett-Abstand
DET	Dexter-Energietransfer
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DUT	Messobjekt (engl. <i>device under test</i>)
EA	Elektronenaffinität
EIL	Elektroninjektionsschicht (engl. <i>electron injection layer</i>)
EL	Elektrolumineszenz
EML	Emissionsschicht (engl. <i>emission layer</i>)
EQE	Externe Quanteneffizienz
ET	Energietransfer
ETL	Elektrontransportschicht (engl. <i>electron transport layer</i>)
FRET	Förster-Resonanz-Energietransfer
HIL	Lochinjektionsschicht (engl. <i>hole injection layer</i>)
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital (engl. <i>highest occupied molecular orbital</i>)

HTL	Lochtransportschicht (engl. <i>hole transport layer</i>)
IP	Ionisationspotential
IQE	Interne Quanteneffizienz
IRF	Intrumenten-Antwort (engl. <i>intrument response function</i>)
ISC	Interkombination (engl. <i>intersystem crossing</i>)
LE	Lokales Exziton
LCAO	Linearkombination atomarer Orbitale (engl. <i>linear combination of atomic orbitals</i>)
LCD	Flüssigkristall-Display (engl. <i>liquid crystal display</i>)
LED	Leuchtdiode (engl. <i>light emitting diode</i>)
LT	Lebensdauer (engl. <i>lifetime</i>)
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (engl. <i>lowest unoccupied molecular orbital</i>)
MALDI-ToF	Matrix-assistierte Laser-Desorptions-Ionisierung in Kombination mit Flugzeit-Massenspektroskopie (engl. <i>matrix assisted laser desorption ionisation time of flight mass spectroscopy</i>)
MCS	Vielkanalanalysator (engl. <i>multi channel scaling</i>)
MLCT	Metall-zu-Ligand-Ladungstransfer (engl. <i>metal to ligand charge transfer</i>)
OLED	Organische Leuchtdiode (engl. <i>organic light emitting diode</i>)
PESA	Photoelektronenspektroskopie an Luft (engl. <i>photoelectron spectroscopy in air</i>)
PL	Photolumineszenz
PLQY	Photolumineszenz-Quantenausbeute (engl. <i>photoluminescence quantum yield</i>)
PTB	Physikalisch Technische Bundesanstalt

RISC	umgekehrte Interkombination (engl. <i>reverse intersystem crossing</i>)
SMCF	Korrekturfaktor der spektralen Fehlanpassung (engl. <i>spectral mismatch correction factor</i>)
SMU	Strom-Spannungsquelle mit Messfunktion (engl. <i>source measure unit</i>)
SOC	Spin-Bahn-Kopplung (engl. <i>spin orbit coupling</i>)
SPP	Oberflächen-Plasmon-Polariton (engl. <i>surface plasmon polariton</i>)
TADF	Thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (engl. <i>thermally activated delayed fluorescence</i>)
TCSPC	Zeitaufgelöste Einzelphotonen Zählung (engl. <i>time correlated single photon counting</i>)
TTA	Triplet-Triplet-Annihilation
U-Kugel	Ulbricht-Kugel
ZFS	Nullfeldaufspaltung (engl. <i>zero field splitting</i>)

Materialien

4CzIPN	2,4,5,6-Tetrakis(9H-carbazol-9-yl)isophthalonitril
Al	Aluminium
Alq ₃	Tris(8-hydroxyquinolino)-aluminium
B4PyMPM	4,6-Bis(3,5-di(pyridin-4-yl)phenyl)-2-methylpyrimidin
BP4mPy	3,3',5,5'-Tetra[(3-pyridyl)-phen-3-yl]biphenyl
DPA	9,10-Diphenylantracen
FIrpic	Bis[2-(4,6-difluorophenyl)pyridinato-C2,N](picolinato)iridium
Ir(MDQ) ₂ (acac)	Bis(2-methyldibenzo[f,h]quinoxalin)(acetylacetonat)iridium
Ir(ppy) ₃	Tris(2-phenylpyridin)iridium

ITO	Indiumzinnoxid (engl. <i>indium tin oxide</i>)	
LiF	Lithiumfluorid	
Liq	8-hydroxyquinolinolato-lithium	
mCBP	3,3'-Di(9H-carbazol-9-yl)-1,1'-biphenyl	
mCP	1,3-Di(9H-carbazol-9-yl)benzol	
PEDOT:PSS	Poly(3,4-ethylendioxythiophen):Poly(styrolsulfonsäure)	
PMMA	Polymethacrylat	
POM	Polyoxymethylen	
PTFE	Polytetrafluorethylen	3
PtOEP	Platin octaethylporphyrin	
PTZ-DBTO2	Phenothiazin-dibenzothiophen-S,S-dioxid	
THF	Tetrahydrofuran	
TmPyPB	1,3,5-Tri[(3-pyridyl)-phen-3-yl]benzol	

B Experimentbeschreibungen

Tabelle B.1: Materialien und Hersteller.

Material	Herstellername	Hersteller
BP4mPy	LT-N862	Lumtec
DPA	-	Merck
FIrpic	LT-E607	Lumtec
Ir(MDQ) ₂ (acac)	LT-N753	Lumtec
Liq	LT-E301	Lumtec
mCP	LT-E107	Lumtec
mCBP	LT-N4069	Lumtec
PEDOT:PSS	VPAI 4083	Heraeus
TmPyPB	LT-N863	Lumtec

Tabelle B.2: Herstellungsparameter der TADF-OLEDs aus Kapitel 6.3. Emitter-Konzentration: 10 wt% 4CzIPN und 4CzCNOXD; 20 wt% 4CzdOXD. Ausführliche Beschreibung der Herstellung in Kapitel 3.4.3.

Material	Parameter	Prozessierung	Nachbehandlung
ITO	-	-	-
PEDOT:PSS	1:3 v/v in EtOH	4000 U/min, 45s	10 min @ 120° C
mCP:Emitter	3 g/l in THF	3000 U/min, 45s	10 min @ 100° C
BP4mPy	10 ⁻⁷ mbar, 1 Å/s	60 nm aufgedampft	-
Liq	10 ⁻⁷ mbar, 0,1 Å/s	2 nm aufgedampft	-
Al	10 ⁻⁶ mbar, 1 - 2,5 Å/s	50 nm aufgedampft	-

B Experimentbeschreibungen

Tabelle B.3: Herstellungsparameter der weißen Dendrimer-OLEDs aus Kapitel 7.1.1. Das Emitter-Verhältnis von SD-blue zu D-red wurde variiert. Ausführliche Beschreibung der Herstellung in Kapitel 3.4.3.

Material	Parameter	Prozessierung	Nachbehandlung
ITO	-	-	-
PEDOT:PSS	1:3 v/v in EtOH	4000 U/min, 45s	10 min @ 120° C
mCBP:Emitter (5 wt%)	3 g/l in THF	3000 U/min, 45s	10 min @ 80° C
BP4mPy	10^{-7} mbar, 1 Å/s	50 nm aufgedampft	-
Liq	10^{-7} mbar, 0,1 Å/s	2 nm aufgedampft	-
Al	10^{-6} mbar, 1 - 2,5 Å/s	50 nm aufgedampft	-

Tabelle B.4: Herstellungsparameter der Matrix-freien Dendrimer-OLEDs aus Kapitel 7.2.2. Für die OLEDs ohne PEDOT:PSS oder TmPyPB wurde die EML mit 1000 U/min beschichtet. Ausführliche Beschreibung der Herstellung in Kapitel 3.4.3.

Material	Parameter	Prozessierung	Nachbehandlung
ITO	-	-	-
PEDOT:PSS	1:3 v/v in EtOH	4000 U/min, 45s	10 min @ 120° C
SD-blue / DD-blue	3 g/l in THF	3000 U/min, 45s	10 min @ 80° C
TmPyPB	10^{-7} mbar, 1 Å/s	50 nm aufgedampft	-
Liq	10^{-7} mbar, 0,1 Å/s	2 nm aufgedampft	-
Al	10^{-6} mbar, 1 - 2,5 Å/s	50 nm aufgedampft	-

Literatur

- [1] DSCC Quarterly OLED and Mobile LCD Fab Utilization Report, <https://www.displaysupplychain.com/blog/oled-production-to-increase-94-y-y-in-q2-2021> (besucht am 02.07.2021).
- [2] C. May, M. Toerker, J. Hesse, J. Hauptmann, C. Keibler-Willner, A. Philipp, M. Wiczorek, *SID Symposium Digest of Technical Papers* **2020**, *51*, 90–92.
- [3] DOE BTO Lighting R&D Program, 2019 Lighting R&D Opportunities, Techn. Ber.
- [4] OLEDWorks, <https://www.oledworks.com/buy/buy-a-developer-kit/> (besucht am 03.07.2021).
- [5] OLED Lamps, <https://www.oled-info.com/oled-devices/oled-lamps> (besucht am 07.07.2021).
- [6] G. K. J. Chen, J. Chen in *Handbook of Visual Display Technology*, Springer International Publishing, Cham, **2016**, S. 1779–1797.
- [7] ASUS Ink-jet Display, <https://www.oled-info.com/asus-starts-shipping-its-216-4k-oled-monitor-us-3950> (besucht am 06.07.2021).
- [8] IHS Markit, <https://www.sixteen-nine.net/2019/07/04/inkjet-printing-tech-expected-to-lower-costs-up-capacity-for-big-oled-screens/> (besucht am 06.07.2021).
- [9] Y. J. Cho, B. D. Chin, S. K. Jeon, J. Y. Lee, *Advanced Functional Materials* **2015**, *25*, 6786–6792.
- [10] X. Ban, K. Sun, Y. Sun, B. Huang, S. Ye, M. Yang, W. Jiang, *ACS Applied Materials and Interfaces* **2015**, *7*, 25129–25138.
- [11] T. Huang, W. Jiang, L. Duan, *Journal of Materials Chemistry C* **2018**, *6*, 5577–5596.
- [12] H. W. Lin, W. C. Lin, J. H. Chang, C. I. Wu, *Organic Electronics* **2013**, *14*, 1204–1210.
- [13] S. Höfle, A. Schienle, C. Bernhard, M. Bruns, U. Lemmer, A. Colsmann, *Advanced Materials* **2014**, *26*, 5155–5159.

- [14] N. Aizawa, Y. J. Pu, M. Watanabe, T. Chiba, K. Ideta, N. Toyota, M. Igarashi, Y. Suzuri, H. Sasabe, J. Kido, *Nature Communications* **2014**, *5*, 1–7.
- [15] Y. H. Kim, C. Wolf, H. Cho, S. H. Jeong, T. W. Lee, *Advanced Materials* **2016**, *28*, 734–741.
- [16] Y. J. Cho, S. Taylor, H. Aziz, *ACS Applied Materials and Interfaces* **2017**, *9*, 40564–40572.
- [17] Z. Wu, D. Ma, *Materials Science and Engineering R: Reports* **2016**, *107*, 1–42.
- [18] A. Köhler, H. Bässler in *Electronic Processes in Organic Semiconductors*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2015**, S. 1–86.
- [19] M. Born, R. Oppenheimer, *Annalen der Physik* **1927**, *389*, 457–484.
- [20] E. Condon, *Physical Review* **1926**, *28*, 1182–1201.
- [21] H. Dong, C. Zhang, Y. Liu, Y. Yan, F. Hu, Y. S. Zhao, *Angewandte Chemie - International Edition* **2018**, *57*, 3108–3112.
- [22] J. Franck, *Transactions of the Faraday Society* **1926**, *21*, 536.
- [23] A. Köhler, H. Bässler in *Electronic Processes in Organic Semiconductors*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2015**, S. 87–191.
- [24] M. Knupfer, *Applied Physics A: Materials Science and Processing* **2003**, *77*, 623–626.
- [25] P. Atkins, R. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, 5. Edition, Oxford University Press, Oxford, **2011**.
- [26] G. H. Wannier, *Physical Review* **1937**, *52*, 191–197.
- [27] J. Frenkel, *Physical Review* **1931**, *37*, 17–44.
- [28] J. Frenkel, *Physical Review* **1931**, *37*, 1276–1294.
- [29] B. Kippelen, J.-L. Brédas, *Energy & Environmental Science* **2009**, *2*, 251.
- [30] A. Köhler, H. Bässler, *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2009**, *66*, 71–109.
- [31] G. D. Scholes, G. Rumbles, *Nature Materials* **2006**, *5*, 683–696.
- [32] Z. Shuai, D. Beljonne, R. J. Silbey, J. L. Brédas, *Physical Review Letters* **2000**, *84*, 131–134.
- [33] M. Carvelli, R. a.J. Janssen, R. Coehoorn, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **2011**, *83*, 1–8.
- [34] H. Yersin, W. J. Finkenzeller in *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2008**, S. 1–97.

- [35] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature* **1998**, *395*, 151–154.
- [36] M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Applied Physics Letters* **1999**, *75*, 4–6.
- [37] K. Nozaki, *Journal of the Chinese Chemical Society* **2006**, *53*, 101–112.
- [38] Y. Kawamura, K. Goushi, J. Brooks, J. J. Brown, H. Sasabe, C. Adachi, *Applied Physics Letters* **2005**, *86*, 071104.
- [39] W. J. Finkenzeller, H. Yersin, *Chemical Physics Letters* **2003**, *377*, 299–305.
- [40] T. Hofbeck, H. Yersin, *Inorganic Chemistry* **2010**, *49*, 9290–9299.
- [41] C. A. Parker, C. G. Hatchard, *Transactions of the Faraday Society* **1961**, *57*, 1894–1904.
- [42] C. M. Marian, J. Föllner, M. Kleinschmidt, M. Etinski in *Highly Efficient OLEDs*, (Hrsg.: H. Yersin), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2018**, S. 257–296.
- [43] *Highly Efficient OLEDs: Materials Based on Thermally Activated Delayed Fluorescence*, (Hrsg.: H. Yersin), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2018**.
- [44] R. Czerwieńiec, M. J. Leitzl, H. H. Homeier, H. Yersin, *Coordination Chemistry Reviews* **2016**, *325*, 2–28.
- [45] M. Y. Wong, E. Zysman-Colman, *Advanced Materials* **2017**, *29*, 1605444.
- [46] Y. Liu, C. Li, Z. Ren, S. Yan, M. R. Bryce, *Nature Reviews Materials* **2018**, *3*, 18020.
- [47] S. Madayanad Suresh, D. Hall, D. Beljonne, Y. Olivier, E. Zysman-Colman, *Advanced Functional Materials* **2020**, *30*, 1908677.
- [48] R. S. Nobuyasu, Z. Ren, G. C. Griffiths, A. S. Batsanov, P. Data, S. Yan, A. P. Monkman, M. R. Bryce, F. B. Dias, *Advanced Optical Materials* **2016**, *4*, 597–607.
- [49] A. Monkman in *Highly Efficient OLEDs*, (Hrsg.: H. Yersin), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2018**, S. 425–463.
- [50] J. Gibson, A. P. Monkman, T. J. Penfold, *ChemPhysChem* **2016**, *17*, 2956–2961.
- [51] L. S. Cui, A. J. Gillett, S. F. Zhang, H. Ye, Y. Liu, X. K. Chen, Z. S. Lin, E. W. Evans, W. K. Myers, T. K. Ronson, H. Nakanotani, S. Reineke, J. L. Bredas, C. Adachi, R. H. Friend, *Nature Photonics* **2020**, *14*, 636–642.
- [52] J. U. Kim, I. S. Park, C.-Y. Chan, M. Tanaka, Y. Tsuchiya, H. Nakanotani, C. Adachi, *Nature Communications* **2020**, *11*, 1765.

- [53] F. B. Dias, J. Santos, D. R. Graves, P. Data, R. S. Nobuyasu, M. A. Fox, A. S. Batsanov, T. Palmeira, M. N. Berberan-Santos, M. R. Bryce, A. P. Monkman, *Advanced Science* **2016**, *3*, 1–10.
- [54] P. Data, P. Pander, M. Okazaki, Y. Takeda, S. Minakata, A. P. Monkman, *Angewandte Chemie - International Edition* **2016**, *55*, 5739–5744.
- [55] G. Méhes, K. Goushi, W. J. Potscavage, C. Adachi, *Organic Electronics: physics materials applications* **2014**, *15*, 2027–2037.
- [56] N. Sharma, E. Spuling, C. M. Mattern, W. Li, O. Fuhr, Y. Tsuchiya, C. Adachi, S. Bräse, I. D. Samuel, E. Zysman-Colman, *Chemical Science* **2019**, *10*, 6689–6696.
- [57] T. Förster, *Annalen der Physik* **1948**, *437*, 55–75.
- [58] A. Köhler, H. Bässler, *Electronic Processes in Organic Semiconductors*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2015**.
- [59] D. L. Dexter, *The Journal of Chemical Physics* **1953**, *21*, 836–850.
- [60] Y. Kawamura, J. Brooks, J. J. Brown, H. Sasabe, C. Adachi, *Physical Review Letters* **2006**, *96*, 017404.
- [61] F. Ortmann, F. Bechstedt, K. Hannewald, *Physica Status Solidi (B) Basic Research* **2011**, *248*, 511–525.
- [62] V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, J.-L. Brédas, *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 926–952.
- [63] P. Friederich, V. Meded, A. Poschlad, T. Neumann, V. Rodin, V. Stehr, F. Symalla, D. Danilov, G. Lüdemann, R. F. Fink, I. Kondov, F. von Wrochem, W. Wenzel, *Advanced Functional Materials* **2016**, *26*, 5757–5763.
- [64] R. Schmechel, H. von Seggern in *Physics of Organic Semiconductors*, (Hrsg.: W. Brütting), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2006**, S. 271–303.
- [65] P. Friederich, V. Gómez, C. Sprau, V. Meded, T. Strunk, M. Jenne, A. Magri, F. Symalla, A. Colsmann, M. Ruben, W. Wenzel, *Advanced Materials* **2017**, *29*, 1–7.
- [66] J. Frenkel, *Physical Review* **1938**, *54*, 647–648.
- [67] L. Li, S. Van Winckel, J. Genoe, P. Heremans, *Applied Physics Letters* **2009**, *95*, 2007–2010.
- [68] W. Helfrich, W. G. Schneider, *Physical Review Letters* **1965**, *14*, 229–231.
- [69] *DIN 5031-9:1982-3, Strahlungsphysik im optischen Bereich, Lumineszenz-Begriffe*, Beuth-Verlag, Berlin, **1982**.

- [70] C. W. Tang, S. A. Van Slyke, *Applied Physics Letters* **1987**, *51*, 913–915.
- [71] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, *347*, 539–541.
- [72] Pioneer History, <https://www.pioneer-car.eu/eur/company/history> (besucht am 27. 05. 2021).
- [73] U. Mitschke, P. Bäuerle, *Journal of Materials Chemistry* **2000**, *10*, 1471–1507.
- [74] C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Journal of Applied Physics* **2001**, *90*, 5048–5051.
- [75] M. E. Thompson, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, P. E. Burrows, S. R. Forrest, OLEDs doped with phosphorescent compounds. US Patent 6,303,238 B1, **2001**.
- [76] Universal Display Corporation Company History, <https://oled.com/about/history/> (besucht am 27. 05. 2021).
- [77] Display Supply Chain Consultants, <https://www.displaydaily.com/article/display-daily/udc-great-quarter-and-year-challenging-q120-and-a-future-that-could-under-perform-the-industry> (besucht am 27. 05. 2021).
- [78] Q. Wang, H. Aziz, *Advanced Optical Materials* **2015**, *3*, 967–975.
- [79] W. Song, J. Y. Lee, *Advanced Optical Materials* **2017**, *5*, 1600901.
- [80] D.-G. Ha, J. Tjepelt, M. A. Fusella, M. S. Weaver, J. J. Brown, M. Einzinger, M. C. Sherrott, T. Van Voorhis, N. J. Thompson, M. A. Baldo, *Advanced Optical Materials* **2019**, *7*, 1901048.
- [81] X. Cai, S. J. Su, *Advanced Functional Materials* **2018**, *28*, 1–33.
- [82] A. Endo, M. Ogasawara, A. Takahashi, D. Yokoyama, Y. Kato, C. Adachi, *Advanced Materials* **2009**, *21*, 4802–4806.
- [83] J. C. Deaton, S. C. Switalski, D. Y. Kondakov, R. H. Young, T. D. Pawlik, D. J. Giesen, S. B. Harkins, A. J. Miller, S. F. Mickenberg, J. C. Peters, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 9499–9508.
- [84] A. Endo, K. Sato, K. Yoshimura, T. Kai, A. Kawada, H. Miyazaki, C. Adachi, *Applied Physics Letters* **2011**, *98*, 2009–2012.
- [85] H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi, *Nature* **2012**, *492*, 234–238.
- [86] G. U. Mahoro, J. Fernandez-Cestau, J. L. Renaud, P. B. Coto, R. D. Costa, S. Gaillard, *Advanced Optical Materials* **2020**, *8*, 1–36.

- [87] D. Volz, *Journal of Photonics for Energy* **2016**, *6*, 020901.
- [88] Kyulux, <https://www.kyulux.com/wisechip-launches-the-worlds-first-hyperfluorescence-oled-display-a-2-7-inch-yellow-pmoled/> (besucht am 29.05.2021).
- [89] J. Adachi, H. Kakizoe, A. Endo, T. Oyamada, *SID Symposium Digest of Technical Papers* **2021**, *52*, 20–22.
- [90] Osram OLED Leuchte, <https://www.oled.at/osram-praesentiert-erste-oled-leuchte-piroled/> (besucht am 07.07.2021).
- [91] Display Supply Chain Consultants, <https://www.oled-info.com/dscc-lowers-its-oled-material-revenue-forecasts-published-samsungs-latest-oled-stack> (besucht am 02.06.2021).
- [92] C.-L. Lin, T.-Y. Cho, C.-H. Chang, C.-C. Wu, *Applied Physics Letters* **2006**, *88*, 081114.
- [93] P. Hobson, J. Wasey, I. Sage, W. Barnes, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **2002**, *8*, 378–386.
- [94] C. W. Tang, S. A. Van Slyke, C. H. Chen, *Journal of Applied Physics* **1989**, *65*, 3610–3616.
- [95] H. S. Kim, S. R. Park, M. C. Suh, *Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121*, 13986–13997.
- [96] G. A. H. Wetzelaer, M. Kuik, H. T. Nicolai, P. W. M. Blom, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **2011**, *83*, 1–5.
- [97] J. H. Lee, S. Lee, S. J. Yoo, K. H. Kim, J. J. Kim, *Advanced Functional Materials* **2014**, *24*, 4681–4688.
- [98] D. Zhao, H. P. Loeb, V. Van Elsbergen, *Organic Electronics* **2013**, *14*, 3117–3122.
- [99] K. P. Klubek, C. W. Tang, L. J. Rothberg, *Organic Electronics* **2014**, *15*, 1312–1316.
- [100] A. S. D. Sandanayaka, T. Matsushima, C. Adachi, *Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 23845–23851.
- [101] S. Sanderson, B. Philippa, G. Vamvounis, P. L. Burn, R. D. White, *The Journal of Chemical Physics* **2019**, *150*, 094110.
- [102] A. Kahn, *Materials Horizons* **2016**, *3*, 7–10.
- [103] W. Tress, *Organic Solar Cells*, Springer International Publishing, Cham, **2014**.
- [104] B. Lüssem, M. Riede, K. Leo, *physica status solidi (a)* **2013**, *210*, 9–43.

- [105] I. Salzmann, G. Heimel, M. Oehzelt, S. Winkler, N. Koch, *Accounts of Chemical Research* **2016**, *49*, 370–378.
- [106] A. Köhler, H. Bässler in *Electronic Processes in Organic Semiconductors*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2015**, S. 193–305.
- [107] Y. N. Gartstein, E. M. Conwell, *Chemical Physics Letters* **1995**, *245*, 351–358.
- [108] M. Furno, R. Meerheim, S. Hofmann, B. Lüssem, K. Leo, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **2012**, *85*, 1–21.
- [109] M. Regnat, K. P. Pernstich, S. Züfle, B. Ruhstaller, *ACS Applied Materials and Interfaces* **2018**, *10*, 31552–31559.
- [110] X.-W. Chen, W. C. H. Choy, S. He, P. C. Chui, *Journal of Applied Physics* **2007**, *101*, 113107.
- [111] J. B. Preinfalk, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, **2017**.
- [112] E. Hecht, *Optik*, De Gruyter, Berlin/Boston, **2018**.
- [113] C. Fuchs, P. A. Will, M. Wiczorek, M. C. Gather, S. Hofmann, S. Reineke, K. Leo, R. Scholz, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **2015**, *92*, 1–10.
- [114] S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, Springer Science + Business Media LLC, New York, **2007**.
- [115] A. Tangemann, Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, **2021**.
- [116] S. Möller, S. R. Forrest, *Journal of Applied Physics* **2002**, *91*, 3324–3327.
- [117] J. B. Preinfalk, T. Eiselt, T. Wehler, V. Rohnacher, T. Hanemann, G. Gomard, U. Lemmer, *ACS Photonics* **2017**, *4*, 928–933.
- [118] T. Bocksrocker, J. B. Preinfalk, J. Asche-Tauscher, A. Pargner, C. Eschenbaum, F. Maier-Flaig, U. Lemme, *Optics Express* **2012**, *20*, A932.
- [119] J. Frischeisen, D. Yokoyama, A. Endo, C. Adachi, W. Brütting, *Organic Electronics* **2011**, *12*, 809–817.
- [120] J. Song, K.-H. Kim, E. Kim, C.-K. Moon, Y.-H. Kim, J.-J. Kim, S. Yoo, *Nature Communications* **2018**, *9*, 3207.
- [121] S. Y. Kim, W. I. Jeong, C. Mayr, Y. S. Park, K. H. Kim, J. H. Lee, C. K. Moon, W. Brütting, J. J. Kim, *Advanced Functional Materials* **2013**, *23*, 3896–3900.
- [122] Y. Park, V. Choong, Y. Gao, B. R. Hsieh, C. W. Tang, *Applied Physics Letters* **1996**, *68*, 2699–2701.

- [123] K. Sugiyama, H. Ishii, Y. Ouchi, K. Seki, *Journal of Applied Physics* **2000**, *87*, 295–298.
- [124] H. Y. Yu, X. D. Feng, D. Grozea, Z. H. Lu, R. N. S. Sodhi, A.-M. Hor, H. Aziz, *Applied Physics Letters* **2001**, *78*, 2595–2597.
- [125] A. Elschner, S. Kirchmeyer, W. Lovenich, U. Merker, K. Reuter in *PEDOT : principles and applications of an intrinsically conductive polymer*, Taylor & Francis Group, Boca Raton, **2010**, S. 113–166.
- [126] J. H. Lee, S. H. Cheng, S. J. Yoo, H. Shin, J. H. Chang, C. I. Wu, K. T. Wong, J. J. Kim, *Advanced Functional Materials* **2015**, *25*, 361–366.
- [127] D. Zhang, M. Cai, Z. Bin, Y. Zhang, D. Zhang, L. Duan, *Chemical Science* **2016**, *7*, 3355–3363.
- [128] L. Su, F. Cao, C. Cheng, T. Tsuboi, Y. Zhu, C. Deng, X. Zheng, D. Wang, Z. Liu, Q. Zhang, *ACS Applied Materials and Interfaces* **2020**, *12*, 31706–31715.
- [129] Z. Liu, O. V. Salata, N. Male, *Synthetic Metals* **2002**, *128*, 211–214.
- [130] M. F. Wu, S. J. Yeh, C. T. Chen, H. Murayama, T. Tsuboi, W. S. Li, I. Chao, S. W. Liu, J. K. Wang, *Advanced Functional Materials* **2007**, *17*, 1887–1895.
- [131] R. J. Holmes, S. R. Forrest, Y. J. Tung, R. C. Kwong, J. J. Brown, S. Garon, M. E. Thompson, *Applied Physics Letters* **2003**, *82*, 2422–2424.
- [132] T. Tsuboi, S. W. Liu, M. F. Wu, C. T. Chen, *Organic Electronics* **2009**, *10*, 1372–1377.
- [133] S. A. Bagnich, A. Rudnick, P. Schroegel, P. Stroehriegl, A. Köhler, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical Physical and Engineering Sciences* **2015**, *373*, 20140446.
- [134] M. Tanaka, R. Nagata, H. Nakanotani, C. Adachi, *ACS Applied Materials and Interfaces* **2020**, *12*, 50668–50674.
- [135] S. J. Su, D. Tanaka, Y. J. Li, H. Sasabe, T. Takeda, J. Kido, *Organic Letters* **2008**, *10*, 941–944.
- [136] D. Luo, C. T. Hsieh, Y. P. Wang, T. C. Chuang, H. H. Chang, C. H. Chang, *RSC Advances* **2018**, *8*, 30582–30588.
- [137] S. J. Su, T. Chiba, T. Takeda, J. Kido, *Advanced Materials* **2008**, *20*, 2125–2130.
- [138] H. Fujimoto, T. Suekane, K. Imanishi, S. Yukiwaki, H. Wei, K. Nagayoshi, M. Yahiro, C. Adachi, *Scientific Reports* **2016**, *6*, 38482.
- [139] Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement (ISO/IEC Guide 98-3:2008).

- [140] J. V. Morris, M. A. Mahaney, J. R. Huber, *The Journal of Physical Chemistry* **1976**, *80*, 969–974.
- [141] J. Demas, G. A. Crosby, *The Journal of Physical Chemistry* **1971**, *75*, 991–1024.
- [142] K. Suzuki, A. Kobayashi, S. Kaneko, K. Takehira, T. Yoshihara, H. Ishida, Y. Shiina, S. Oishi, S. Tobita, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, *11*, 9850.
- [143] D. M. Stoltzfus, W. Jiang, A. M. Brewer, P. L. Burn, *Journal of Materials Chemistry C* **2018**, *6*, 10315–10326.
- [144] W. Becker, *Advanced Time-Correlated Single Photon Counting Applications*, (Hrsg.: W. Becker), Springer International Publishing, Cham, **2015**.
- [145] B. W. D’Andrade, S. Datta, S. R. Forrest, P. Djurovich, E. Polikarpov, M. E. Thompson, *Organic Electronics* **2005**, *6*, 11–20.
- [146] P. I. Djurovich, E. I. Mayo, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *Organic Electronics* **2009**, *10*, 515–520.
- [147] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, J. L. Dempsey, *Journal of Chemical Education* **2018**, *95*, 197–206.
- [148] *DIN 5031-2:1982-03, Strahlungsphysik im optischen Bereich und Lichttechnik; Strahlungsbewertung durch Empfänger*, Beuth-Verlag, Berlin, **1982**.
- [149] *DIN 5031-3:1982-03, Strahlungsphysik im optischen Bereich und Lichttechnik; Größen, Formelzeichen und Einheiten der Lichttechnik*, Beuth-Verlag, Berlin, **1982**.
- [150] *DIN EN ISO/CIE 11664-1:2020-03, Farbmessung - Teil 1: CIE farbmessungsnormale Beobachter*, Beuth-Verlag, Berlin, **2020**.
- [151] *DIN 5033-1:2017-10, Farbmessung - Teil 1: Grundbegriffe der Farbmessung*, Beuth-Verlag, Berlin, **2017**.
- [152] W. D. Wright, *Transactions of the Optical Society* **1929**, *30*, 141–164.
- [153] J. Guild, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A Containing Papers of a Mathematical or Physical Character* **1931**, *230*, 149–187.
- [154] E. Lübke, *Farbempfindung, Farbbeschreibung und Farbmessung*, Vieweg + Teubner Verlag / Springer Fachmedien, Wiesbaden, **2013**.
- [155] *DIN EN ISO/CIE 11664-3:2020-03, Farbmessung - Teil 3: CIE-Farbwerte*, Beuth-Verlag, Berlin, **2020**.
- [156] *DIN 6169-2:1976-2, Farbwiedergabe: Farbwiedergabe-Eigenschaften von Lichtquellen in der Beleuchtungstechnik*, Beuth-Verlag, Berlin, **1976**.

- [157] *Richtlinie (EU) 2019/1258 der Kommission vom 23. Juli 2019 zur Änderung des Anhangs der Richtlinie 80/181/EWG des Rates hinsichtlich der Definitionen der SI-Basiseinheiten zwecks ihrer Anpassung an den technischen Fortschritt, Bd. L 196/9, Amtsblatt der Europäischen Union, 2019.*
- [158] D. Lindner, S. Winter, PTB-Mitteilungen **2015**, 125/4, 8–17.
- [159] Y.-S. Tyan, Journal of Photonics for Energy **2011**, 1, 011009.
- [160] *DIN EN 13032-1:2012-06, Licht und Beleuchtung - Messung und Darstellung photometrischer Daten von Lampen und Leuchten - Teil 1: Messung und Datenformat, Beuth-Verlag, Berlin, 2012.*
- [161] *DIN EN 13032-4:2015, Licht und Beleuchtung - Messung und Darstellung photometrischer Daten von Lampen und Leuchten - Teil 4: LED-Lampen, -Module und -Leuchten. Beuth-Verlag, Berlin, 2015.*
- [162] Y. Ohno, Metrologia **1998**, 35, 473–478.
- [163] T. Kawabata, Y. Ohno, Journal of Modern Optics **2013**, 60, 1176–1186.
- [164] A. Salehi, X. Fu, D. H. Shin, F. So, Advanced Functional Materials **2019**, 29, 1–21.
- [165] H. Nakanotani, K. Masui, J. Nishide, T. Shibata, C. Adachi, Scientific Reports **2013**, 3, 2127.
- [166] M. Y. Wong, S. Krotkus, G. Copley, W. Li, C. Murawski, D. Hall, G. J. Hedley, M. Jaricot, D. B. Cordes, A. M. Slawin, Y. Olivier, D. Beljonne, L. Muccioli, M. Moral, J. C. Sancho-Garcia, M. C. Gather, I. D. Samuel, E. Zysman-Colman, ACS Applied Materials and Interfaces **2018**, 10, 33360–33372.
- [167] Z. Li, W. Li, C.-M. Keum, E. Archer, B. Zhao, A. M. Z. Slawin, W. Huang, M. C. Gather, I. D. W. Samuel, E. Zysman-Colman, The Journal of Physical Chemistry C **2019**, 123, 24772–24785.
- [168] X. Zhang, M. W. Cooper, Y. Zhang, C. Fuentes-Hernandez, S. Barlow, S. R. Marder, B. Kippelen, ACS Applied Materials and Interfaces **2019**, 11, 12693–12698.
- [169] F. Hundemer, L. Graf von Reventlow, C. Leonhardt, M. Polamo, M. Nieger, S. M. Seifermann, A. Colsmann, S. Bräse, ChemistryOpen **2019**, 8, 1413–1420.
- [170] A. Dreuw, M. Head-Gordon, Journal of the American Chemical Society **2004**, 126, 4007–4016.
- [171] G. Méhes, K. Goushi, W. J. Potscavage, C. Adachi, Organic Electronics: physics materials applications **2014**, 15, 2027–2037.

- [172] P. L. Santos, J. S. Ward, P. Data, A. S. Batsanov, M. R. Bryce, F. B. Dias, A. P. Monkman, *Journal of Materials Chemistry C* **2016**, *4*, 3815–3824.
- [173] R. Ishimatsu, S. Matsunami, K. Shizu, C. Adachi, K. Nakano, T. Imato, *Journal of Physical Chemistry A* **2013**, *117*, 5607–5612.
- [174] F. B. Dias, T. J. Penfold, A. P. Monkman, *Methods and Applications in Fluorescence* **2017**, *5*, 012001.
- [175] M. A. Baldo, C. Adachi, S. R. Forrest, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **2000**, *62*, 10967–10977.
- [176] K. Goushi, K. Yoshida, K. Sato, C. Adachi, *Nature Photonics* **2012**, *6*, 253–258.
- [177] T. Palmeira, M. N. Berberan-Santos in *Highly Efficient OLEDs*, (Hrsg.: H. Yersin), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2018**, S. 229–255.
- [178] P. L. dos Santos, F. B. Dias, A. P. Monkman, *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 18259–18267.
- [179] A. Monguzzi, J. Mezyk, F. Scotognella, R. Tubino, F. Meinardi, *Physical Review B* **2008**, *78*, 195112.
- [180] F. Ma, X. Zhao, H. Ji, D. Zhang, K. Hasrat, Z. Qi, *Journal of Materials Chemistry C* **2020**, *8*, 12272–12283.
- [181] D. P.-K. Tsang, C. Adachi, *Scientific Reports* **2016**, *6*, 22463.
- [182] Y. Suzuki, Q. Zhang, C. Adachi, *Journal of Materials Chemistry C* **2015**, *3*, 1700–1706.
- [183] S. M. Russell, A. M. Brewer, D. M. Stoltzfus, J. Saghaei, P. L. Burn, *Journal of Materials Chemistry C* **2019**, *7*, 4681–4691.
- [184] S. C. Lo, T. D. Anthopoulos, E. B. Namdas, P. L. Burn, I. D. W. Samuel, *Advanced Materials* **2005**, *17*, 1945–1948.
- [185] F. Guo, D. Ma, *Applied Physics Letters* **2005**, *87*, 1–3.
- [186] S. Reineke, F. Lindner, G. Schwartz, N. Seidler, K. Walzer, B. Lüssem, K. Leo, *Nature* **2009**, *459*, 234–238.
- [187] R. Wang, D. Liu, R. Zhang, L. Deng, J. Li, *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 1411–1417.
- [188] S. F. Wu, S. H. Li, Y. K. Wang, C. C. Huang, Q. Sun, J. J. Liang, L. S. Liao, M. K. Fung, *Advanced Functional Materials* **2017**, *27*, 1–9.

- [189] B. Zhang, G. Tan, C. S. Lam, B. Yao, C. L. Ho, L. Liu, Z. Xie, W. Y. Wong, J. Ding, L. Wang, *Advanced Materials* **2012**, *24*, 1873–1877.
- [190] D. Zhang, L. Duan, Y. Zhang, M. Cai, D. Zhang, Y. Qiu, *Light: Science and Applications* **2015**, *4*, 1–7.
- [191] Y. Yin, M. U. Ali, W. Xie, H. Yang, H. Meng, *Materials Chemistry Frontiers* **2019**, *3*, 970–1031.
- [192] X. Liao, X. Yang, R. Zhang, J. Cheng, J. Li, S. Chen, J. Zhu, L. Li, *Journal of Materials Chemistry C* **2017**, *5*, 10001–10006.
- [193] D. Ding, Z. Wang, C. Li, J. Zhang, C. Duan, Y. Wei, H. Xu, *Advanced Materials* **2020**, *1906950*, 1–8.
- [194] M. Jakoby, S. Heidrich, L. Graf von Reventlow, C. Degitz, S. M. Suresh, E. Zysman-Colman, W. Wenzel, B. S. Richards, I. A. Howard, *Chemical Science* **2021**, *12*, 1121–1125.
- [195] S.-C. Lo, N. Male, J. Markham, S. Magennis, P. Burn, O. Salata, I. Samuel, *Advanced Materials* **2002**, *14*, 975–979.
- [196] L. Graf von Reventlow, W. Jiang, D. M. Stoltzfus, S. M. Russell, P. L. Burn, A. Colsmann, *Advanced Optical Materials* **2020**, *8*, 2001289.
- [197] M. Inokuti, F. Hirayama, *The Journal of Chemical Physics* **1965**, *43*, 1978–1989.
- [198] P. Wang, S. Zhao, Z. Xu, B. Qiao, Z. Long, Q. Huang, *Molecules* **2016**, *21*, 1365.
- [199] R. Liu, Z. Gan, R. Shinar, J. Shinar, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **2011**, *83*, 1–10.
- [200] H. Zamani Siboni, Y. Luo, H. Aziz, *Journal of Applied Physics* **2011**, *109*, 044501.
- [201] C. Weichsel, L. Burtone, S. Reineke, S. I. Hintschich, M. C. Gather, K. Leo, B. Lüssem, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **2012**, *86*, 1–9.
- [202] Q. Wang, J. Ding, M. Dongge, Y. Cheng, L. Wang, X. Jing, F. Wang, *Advanced Functional Materials* **2009**, *19*, 84–95.
- [203] M. C. Gather, R. Alle, H. Becker, K. Meerholz, *Advanced Materials* **2007**, *19*, 4460–4465.
- [204] H. T. Nicolai, A. Hof, P. W. Blom, *Advanced Functional Materials* **2012**, *22*, 2040–2047.
- [205] S. Höfle, M. Pfaff, H. Do, C. Bernhard, D. Gerthsen, U. Lemmer, A. Colsmann, *Organic Electronics* **2014**, *15*, 337–341.

- [206] X. Ban, W. Jiang, K. Sun, B. Lin, Y. Sun, *ACS Applied Materials and Interfaces* **2017**, *9*, 7339–7346.
- [207] S. C. Lo, R. N. Bera, R. E. Hording, P. L. Burn, I. D. W. Samuel, *Advanced Functional Materials* **2008**, *18*, 3080–3090.
- [208] S. C. Lo, R. E. Harding, C. P. Shipley, S. G. Stevenson, P. L. Burn, I. D. Samuel, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 16681–16688.
- [209] X.-L. Chen, J.-H. Jia, R. Yu, J.-Z. Liao, M.-X. Yang, C.-Z. Lu, *Angewandte Chemie* **2017**, *129*, 15202–15205.
- [210] K. Wu, Z. Wang, L. Zhan, C. Zhong, S. Gong, G. Xie, C. Yang, *Journal of Physical Chemistry Letters* **2018**, *9*, 1547–1553.
- [211] Q. Zhang, D. Tsang, H. Kuwabara, Y. Hatae, B. Li, T. Takahashi, S. Y. Lee, T. Yasuda, C. Adachi, *Advanced Materials* **2015**, *27*, 2096–2100.
- [212] J. Y. Liew, S. C. Lo, P. L. Burn, E. R. Krausz, J. D. Hall, E. G. Moore, M. J. Riley, *Chemical Physics Letters* **2015**, *641*, 62–67.
- [213] S. Reineke, G. Schwartz, K. Walzer, M. Falke, K. Leo, *Applied Physics Letters* **2009**, *94*, 2007–2010.
- [214] M. Gao, T. Lee, P. L. Burn, A. E. Mark, A. Pivrikas, P. E. Shaw, *Advanced Functional Materials* **2019**, *1907942*, 1–9.
- [215] Y. Q. Zhang, G. Y. Zhong, X. a. Cao, *Journal of Applied Physics* **2010**, *108*, 083107.
- [216] R. Meerheim, K. Walzer, G. He, M. Pfeiffer, K. Leo, *Proceedings of SPIE* **2006**, *6192*, 61920P1–P16.
- [217] R. Seifert, I. Rabelo De Moraes, S. Scholz, M. C. Gather, B. Lüssem, K. Leo, *Organic Electronics* **2013**, *14*, 115–123.
- [218] M. Tanaka, H. Noda, H. Nakanotani, C. Adachi, *Advanced Electronic Materials* **2019**, *5*, 1–8.
- [219] S. Schmidbauer, A. Hohenleutner, B. König, *Advanced Materials* **2013**, *25*, 2114–2129.
- [220] X. Zhou, J. He, L. S. Liao, M. Lu, X. M. Ding, X. Y. Hou, X. M. Zhang, X. Q. He, S. T. Lee, *Advanced Materials* **2000**, *12*, 265–269.
- [221] S. Scholz, D. Kondakov, B. Lüssem, K. Leo, *Chemical Reviews* **2015**, *115*, 8449–8503.
- [222] H. Yu, H. Aziz, *Journal of Physical Chemistry C* **2019**, *123*, 16424–16429.
- [223] Q. Wang, Y. Luo, H. Aziz, *Journal of Applied Physics* **2010**, *107*, 084506.

- [224] Q. Wang, B. Sun, H. Aziz, *Advanced Functional Materials* **2014**, *24*, 2975–2985.
- [225] J. Kalinowski, G. Giro, M. Cocchi, V. Fattori, P. Di Marco, *Applied Physics Letters* **2000**, *76*, 2352–2354.
- [226] M. Regnat, K. P. Pernstich, B. Ruhstaller, *Organic Electronics* **2019**, *70*, 219–226.
- [227] C. Peng, A. Salehi, Y. Chen, M. Danz, G. Liaptsis, F. So, *ACS Applied Materials and Interfaces* **2017**, *9*, 41421–41427.
- [228] J. A. McEwan, A. J. Clulow, A. Nelson, N. R. Yepuri, P. L. Burn, I. R. Gentle, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2017**, *9*, 14153–14161.
- [229] X. Zhou, P. L. Burn, B. J. Powell, *Inorganic Chemistry* **2016**, *55*, 5266–5273.
- [230] C. Jeong, C. Coburn, M. Idris, Y. Li, P. I. Djurovich, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Organic Electronics* **2019**, *64*, 15–21.

Danksagung

An erster Stelle möchte ich Apl. Prof. Alexander Colsmann danken, in dessen Arbeitsgruppe ich meine Promotion durchführen durfte. Durch ihn wurde ich in die Welt der Wissenschaft eingeführt und er hat mich mit seiner Begeisterung für organische Halbleiter angesteckt. Seine wertvollen Tipps für das wissenschaftliche Schreiben von Publikationen waren eine große Hilfe. Eine tolle Erfahrung waren auch die beiden gemeinsamen Konferenz-Teilnahmen in Phoenix. Durch das in mich gesetzte Vertrauen meine wissenschaftliche Ausrichtung selbst zu bestimmen, konnte ich viele interessante physikalische Prozesse untersuchen. Er war stets offen für hilfreiche wissenschaftliche Diskussionen. Neben meiner Forschung ermöglichte er mir durch die Übertragung der Verantwortung eines Reinraums, Expertise im Labor-Management und der Reparatur diverser Geräte aufzubauen.

An zweiter Stelle steht der Dank an Prof. Paul L. Burn von der University of Queensland (Australien). Ohne ihn und seine organischen Materialien wäre diese Promotion nicht möglich gewesen. Danke für die diversen Video-Meetings und die Besuche am KIT, in denen viel über Wissenschaft diskutiert wurde. Das schließt auch Dr. Manikandan Koodalingam, Dr. Dani M. Stoltzfus und Dr. Steven M. Russell mit ein, der mir sehr interessante Moleküle in Australien synthetisierten.

Apl. Prof. Wolfgang Wenzel danke ich sowohl für die Übernahme des Korreferats als auch für die gute Zusammenarbeit im Projekt „VirtMat“ der Helmholtz-Gemeinschaft.

Mit großem Erfolg haben außerdem Dr. Fabian Hundemer und Prof. Stefan Bräse vom IOC des KIT zu dieser Promotion beigetragen. Durch die interdisziplinäre Zusammenarbeit sind wichtige Forschungsergebnisse entstanden.

Die Studierenden Christoph Wilhelm, Christian Siebert und Andreas Tangemann haben im Rahmen ihrer Abschlussarbeiten ebenfalls zum Gelingen dieser Promotion beigetragen. Zusätzlich bedanke ich mich bei den studentischen Hilfwissenschaftlern Simon Petrick, Andreas Tangemann, Dominik Lorenz und Lukas Jaeger, die mir zugearbeitet haben. Gemeinsam waren wir das Team OLED.

Dr. Klaus Trampert danke ich dafür, dass er mein Interesse an optischer Messtechnik und Messunsicherheit geweckt hat und mir bei Kalibrierungsfragen zur Seite stand. Mein Dank gilt außerdem Tino Weiß für die Messungen an meinem Kalibriernormal.

Was wäre eine Promotion ohne eine gute Arbeitsgruppe? Mit Dr. Bernd Ebenhoch und später Malte Martens teilte ich ein Büro, was zu vielen fruchtbaren Diskussionen führte. Das Gemälde in unserem Büro, welches ich gemeinsam mit Malte Martens erstellen konnte, wertet dieses deutlich auf. Dr. Min Zhang führte mich in die Welt der OLEDs ein und war eine extrem ausdauernde Boulderpartnerin. Mit Dr. Dominik Landerer und Dr. Tobias Leonhard hatte ich viel Spaß bei der Verlegung von Kühlwasserleitungen in den Laboren. Dr. Philipp Marlow danke ich für die vielen Diskussionen über Spektroskopie und Chemie. Ohne einen Chemiker in der Arbeitsgruppe wäre ich aufgeschmissen gewesen. Mit Felix Manger konnte ich ausgedehnt über Messtechnik philosophieren und bekam außerdem Unterstützung beim Programmieren in LabView. Dr. Holger Röhm danke ich für die Unterstützung bei diversen Reparaturen am Clustertool. Er hat einfach alles schon einmal gemacht. Für die hilfreichen Diskussionen über meine Forschungsergebnisse danke ich Dr. Christian Sprau. Karen Fischer möchte ich für das Organisieren des regelmäßigen OPV-Lunchs danken. Bei Alexander Schulz bedanke ich mich für das Korrekturlesen eines Papers. Für die gute Atmosphäre in unserer Arbeitsgruppe waren außerdem Simon Petrick, Moritz Braun, Dr. Bing Guo, Dr. Manuel Koppitz, Dr. Konstantin Glaser und Dr. Joshua Fragoso verantwortlich. Der Zusammenhalt wurde durch viele gemeinsame Aktionen gefestigt, darunter Radtouren in die Pfalz, Kartenspiele, Paddeln auf der reißenden Alb, diverse Konzertbesuche, eine China-Reise sowie regelmäßiges Bouldern.

Unterstützung auf technischer Seite erhielt ich durch Felix Geiselhöringer, Christian Kayser, Mario Sütsch, Hans Vögele und Klaus Ochs. Bei administrativen Problemen, vor allem bezüglich meiner vielen Bestellungen, waren Astrid Henne und Claudia Holeisen vom Sekretariat des LTI stets zu Stelle. Für die gute Leitung des LTI und die hervorragenden Weihnachtsreden danke ich Prof. Uli Lemmer.

Der Betrieb des Reinraums wäre ohne die gute Unterstützung der Betriebstechnik des KIT, stellvertretend genannt Sven Stau, Jochen Brendel und Jürgen Scheidt, nicht möglich gewesen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Helmholtz-Gemeinschaft und der Vector-Stiftung danke für die Finanzierung meiner Promotion.

Für das Korrekturlesen von Teilen meiner Dissertation danke ich Alexander Schulz, Felix Manger, Andreas Tangemann, Dr. Holger Röhm und Dr. Christian Sprau.

Zum Schluss möchte ich meiner Familie für die stetige Unterstützung danken.

Lorenz Graf von Reventlow