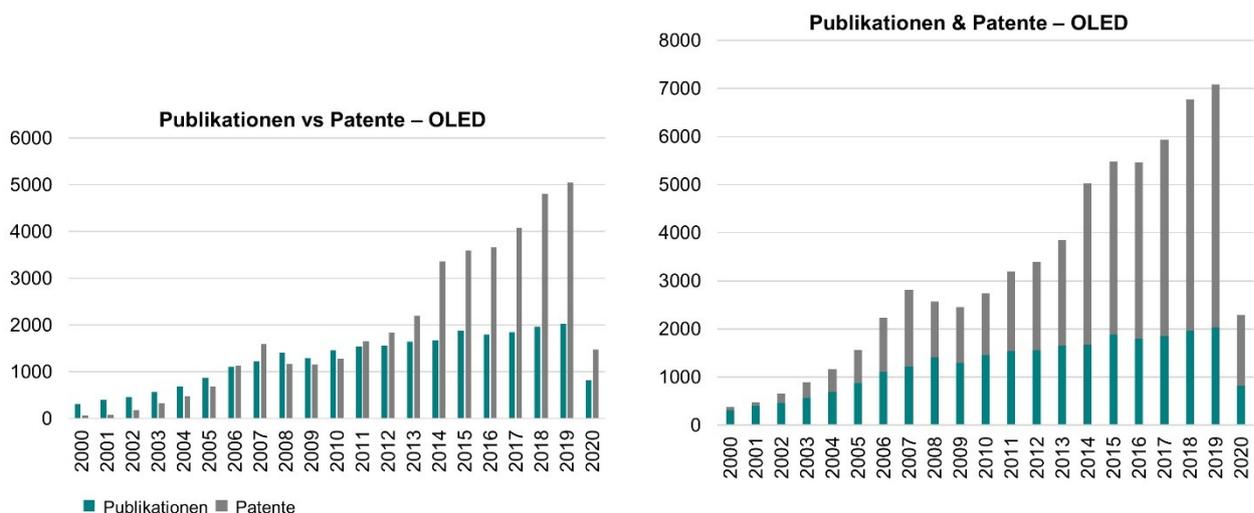


### 3 Einleitung

Organische Leuchtdioden (*Organic Light-Emitting Diodes*, kurz OLEDs) sind dünn-schichtige Flächenstrahler und erleben seit den letzten Jahren einen Aufschwung, da sich diese im Vergleich zu herkömmlichen Beleuchtungssystemen und Displaytechnologien durch hohe Effizienzen und einen geringen Stromverbrauch auszeichnen.<sup>[1, 2]</sup> In der Displayindustrie werden OLEDs aufgrund ihrer Farbbrillanz und hohen Kontrasten in einer Vielzahl von Smartphones, TV- und mittlerweile auch Laptop-Bildschirmen eingebaut.<sup>[3, 4]</sup> Im Vergleich zu Displays basierend auf Flüssigkristallen (*Liquid Crystal Displays*, kurz LCDs), können die Emittermaterialien für OLEDs auf dünne Substrate aufgedampft oder kostengünstiger gedruckt werden.<sup>[5, 6]</sup> Durch das Wegfallen der Hintergrundbeleuchtung im Vergleich zu LCDs sind OLED-Fernseher deutlich dünner und durch die Verwendung von flexiblen Substraten, ist mittlerweile auch die Herstellung von aufrollbaren OLED-Bildschirmen realisierbar.<sup>[7]</sup> Auf der CES 2019 hat z.B. LG ein aufrollbares TV-Modell vorgestellt, welches ab 2020 kommerziell erhältlich sein wird.<sup>[8]</sup> Generell steigen die Verkaufszahlen von OLEDs, verbaut in Fernsehern und Smartphones, stetig an.<sup>[9]</sup> Entsprechend dem Wachstumsmarkt OLED, ist die Anzahl an veröffentlichten Patenten und Publikationen auf diesem Gebiet enorm gestiegen. Abbildung 1 demonstriert diesen Anstieg anhand der Patent- und Publikationszahlen mit dem Schlagwort und dem Konzept „OLED“ auf Scifinder.cas.org über die letzten zwanzig Jahre (Stand Mai 2020).



**Abbildung 1.** Übersicht der Anzahl an Publikationen und Patenten mit dem Schlagwort und dem Konzept „OLED“ auf Scifinder.cas.org (Stand Mai 2020).

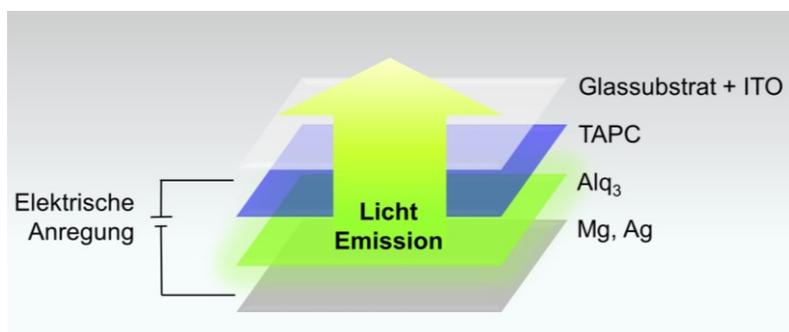
Im Vergleich zum Jahr 2019, wurden im Jahr 2000 nur wenige Veröffentlichungen zum Thema OLED publiziert. Dabei wurde die erste OLED bereits 1987 von Tang und VanSlyke entwickelt.<sup>[10]</sup> Kurz darauf, im Jahr 1990 legten Burroughes *et al.* den Grundstein für OLEDs basierend

auf fluoreszenten, leitfähigen Polymeren (Polymer-LEDs, kurz PLEDs).<sup>[11]</sup> Die Entwicklung ging weiter zu Platin- und Iridium-Komplexen als phosphoreszente Emittermaterialien, die um das Jahr 2000 von Baldo *et al.* in OLEDs verbaut wurden (*Phosphorescent OLEDs*, kurz PhOLEDs).<sup>[12-14]</sup> Durch die Phosphoreszenzemitter wurden theoretische interne Quanteneffizienzen von bis zu 100% möglich, wodurch das Interesse an der OLED-Forschung weiter anstieg. Ökonomischere Alternativen wurden durch Kupfer(I)-Emittermaterialien und rein organische Verbindungen gefunden.<sup>[15-17]</sup> Diese Emitter ermöglichen ebenfalls interne Quanteneffizienzen in OLEDs von bis zu 100%, jedoch durch das Prinzip der thermisch aktivierten verzögerten Fluoreszenz (*Thermally Activated Delayed Fluorescence*, kurz TADF).<sup>[18]</sup> Der Mechanismus von TADF und die Verwendung von TADF-Emittern in OLEDs wurde im Jahr 2011 in der Literatur genauer beschrieben.<sup>[19, 20]</sup> Die Anzahl der Publikationen auf dem OLED-Gebiet hat durch die revolutionäre TADF-Technologie in den letzten Jahren weiter zugenommen und die Anzahl der Patente ist drastisch angestiegen.<sup>[21]</sup> Die Zahl der Veröffentlichungen von Patenten und Publikationen zu OLEDs lag im Mai 2020 bereits bei über 2000. Die Nachfrage nach neuen, effizienten Emittermaterialien für OLEDs ist dementsprechend groß.<sup>[1]</sup>

Der Aufbau einer OLED und deren Funktionsprinzip, sowie die photophysikalischen Hintergründe der verschiedenen Emittermaterialien werden im Folgenden genauer erklärt.

### 3.1 Organische Leuchtdioden

Die erste OLED von Tang und VanSlyke hatte einen relativ schlichten Aufbau im Vergleich zu den organischen Mehrschichtleuchtdioden heutzutage (Abbildung 2).<sup>[10, 22]</sup>



**Abbildung 2.** Schematischer Aufbau der organischen Leuchtdiode von Tang und VanSlyke.<sup>[10]</sup>

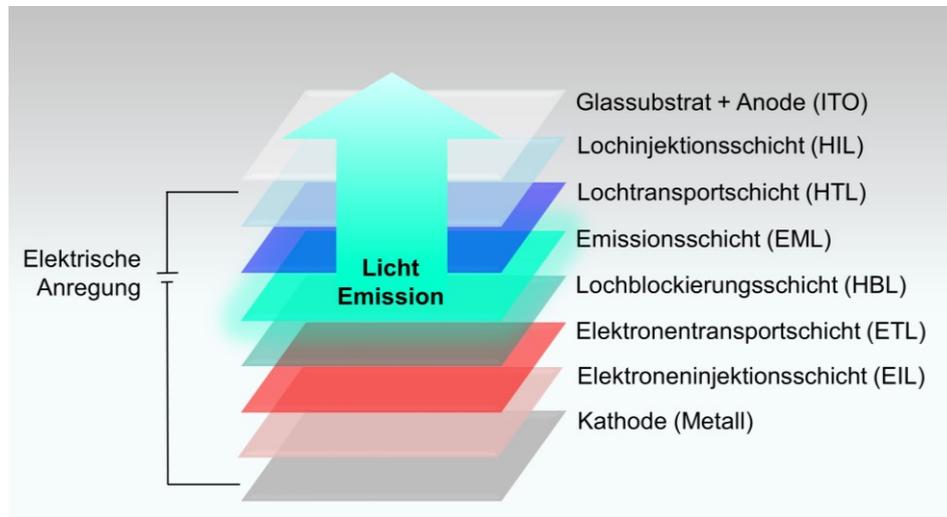
Dennoch benötigt eine OLED im Prinzip nicht mehr als eine Emitterschicht zwischen zwei Elektroden, von denen eine transparent sein muss, um die Auskopplung von Licht zu ermöglichen. Als erstes OLED-Emittermaterial wurde Tris(8-hydroxychinolin)aluminium(III) (Alq<sub>3</sub>, **1**) verwendet.<sup>[10]</sup> Dieses sendet nach Anlegen einer Spannung an die OLED grünes Licht aus. Die spannungsinduzierte Lichtemission wird auch als Elektrolumineszenz bezeichnet. Durch die Variation des Emitters, kann die Farbe des emittierten Lichts der OLED eingestellt werden. In der OLED von Tang und VanSlyke diente bereits eine weitere Schicht aus 4,4'-Cyclohexylidenbis(*N,N*-bis(4-methylphenyl)benzenamin) (TAPC, **2**, vergleiche Kapitel 3.1.1.3 Lochtransportschicht (HTL)) für einen ausgeglicheneren Ladungstransport.<sup>[10]</sup> Bei einer OLED ist zudem wichtig, dass weder Feuchtigkeit noch Sauerstoff in das Bauteil eindringen kann, da dies die Effizienz und die Lebensdauer der OLED deutlich verringern würde.

Im Folgenden wird zunächst der Aufbau von klassischen OLEDs näher beschrieben und im Anschluss das Funktionsprinzip genauer erläutert.

#### 3.1.1 Aufbau von OLEDs

Der Aufbau einer Mehrschicht-OLED ist in Abbildung 3 gezeigt. Diese besteht aus einer Vielzahl an Schichten, von denen jeder einzelnen eine definierte Funktion zukommt. Die OLED ist in einer bestimmten Reihenfolge geschichtet. Auf die Kathode folgen die Elektronentransportschichten, die Emissionsschicht und die Lochleiterschichten und zum Schluss die transparente Anode, über

die das Licht ausgekoppelt wird. Die gezielte Abstimmung der Schichten ist für einen ausgeglichenen Ladungstransport und eine effektive Lichtemission von großer Bedeutung. Die Zusammensetzung und Funktionen der einzelnen Schichten werden im Folgenden vorgestellt.



**Abbildung 3.** Mehrschichtige Struktur zwischen den zwei Elektroden einer OLED.

### 3.1.1.1 Anode

Für die transparente Anode, an der Oxidationsprozesse zur Generierung von positiven Ladungsträgern (Löcher) stattfinden, wird meistens Indiumzinnoxid (*Indium Tin Oxide*, kurz ITO) verwendet (Abbildung 3). ITO ist ein halbleitendes Mischoxid der Zusammensetzung  $(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.9}(\text{SnO}_2)_{0.1}$ . Neben ITO dienen weitere leitende Oxide, sowie edle Metalle (z.B. Gold) als Anode.<sup>[23]</sup> Diese zeichnen sich durch eine hohe Austrittsarbeit, also eine hohe Ionisierungsenergie der Atome, aus.<sup>[24]</sup> Die Anodenmaterialien können selbst auf einem Substrat abgeschieden werden, sind aber auch, bereits auf einem Glassubstrat aufgebracht, kommerziell erhältlich. Eine ITO-Schicht mit einer Schichtdicke von circa 120 nm hat dabei einen Flächenwiderstand von 15 Ohm/sq. Als Substrat können neben Glas auch flexible Kunststofffolien eingesetzt werden. Um den Einsatz von Indium unter anderem aus Kostengründen zu vermeiden, wird an Alternativen mit einem geringeren ITO-Anteil und komplett ITO-freien Anodenmaterialien geforscht.<sup>[25-29]</sup> So werden z.B. Zinkoxid (ZnO) (*Zinc Indium Tin Oxide*, ZITO; *Zinc Indium Oxide*, ZIO) und Gallium (*Gallium Indium Tin Oxide*, GITO; *Gallium Indium Oxide*, GIO) beigemischt oder direkt eine Mischung aus diesen (*Gallium Zinc Oxide*, GZO) verwendet.<sup>[25, 28]</sup> Hierdurch kann häufig auch die Aufbringstemperatur des Anodenmaterials deutlich reduziert werden.<sup>[30]</sup>

### 3.1.1.2 Lochinjektionsschicht (HIL)

Die Lochinjektionsschicht (*Hole Injection Layer*, kurz HIL) folgt als nächste Schicht auf die Anode und glättet die meist unebene Anodenoberfläche. Durch diese Glättung kann die Effizienz der OLED erhöht werden. Die HIL senkt die Injektionsbarriere für die Löcher und verhindert gleichzeitig das Eindiffundieren von Indium aus der Anode in die OLED. Zudem transportiert diese die in der Anode generierten Löcher in Richtung der Emissionsschicht. Sehr häufig wird **PEDOT:PSS**, eine Mischung aus Poly-3,4-ethylenedioxythiophen und Polystyrolsulfonat in der HIL verwendet (Abbildung 4).<sup>[31]</sup> Weitere typische Materialien sind Ethylentetracarbonitril (**TCNE**), (2,5-Cyclohexadien-1,4-diyliden)-dimalononitril (**TCNQ**), Poly-4-butyltriphenylamin (**Poly-TPD**) und Kupfer(II)phthalocyanin (**CuPc**).<sup>[32, 33]</sup> Die beiden zuletzt genannten Verbindungen können dabei ebenfalls zum Lochtransport in der auf die HIL folgende Schicht eingesetzt werden.

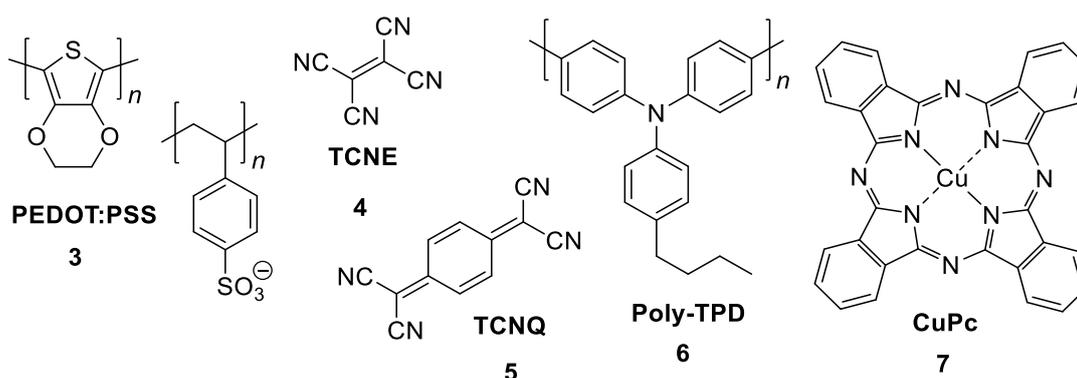
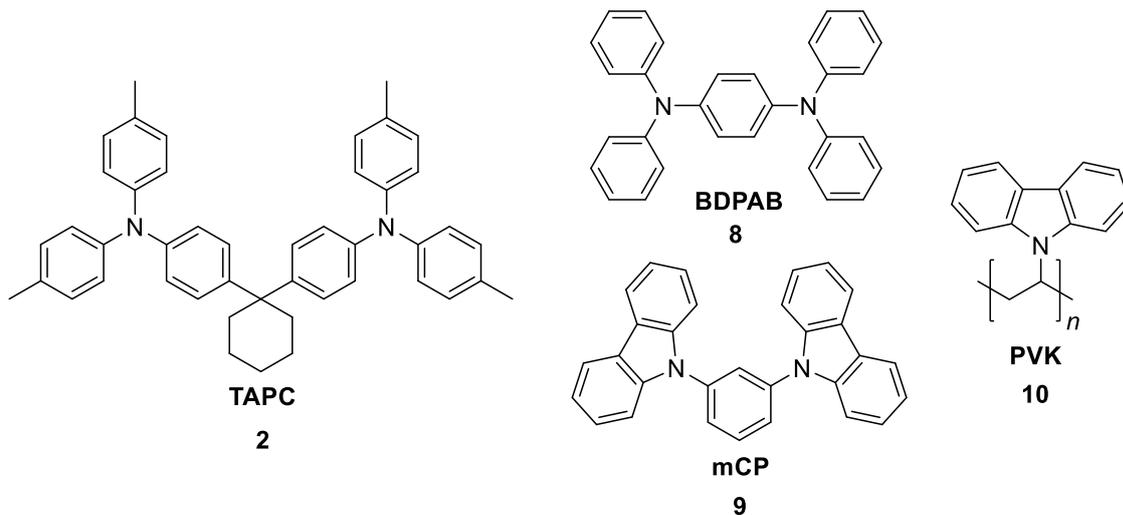


Abbildung 4. Materialien für die Lochinjektionsschicht (HIL) in OLEDs.<sup>[31-33]</sup>

### 3.1.1.3 Lochtransportschicht (HTL)

Die Lochtransportschicht (*Hole Transport Layer*, kurz HTL) ermöglicht den gleichmäßigen Transport der Löcher in die Emissionsschicht. Gängige HTL-Materialien für diese Schicht sind in Abbildung 5 gezeigt. Neben dem bereits unter HIL-Materialien genannten **Poly-TPD** handelt es sich bei **TAPC** um ein Lochtransportmaterial, sowie bei 1,3-Di(9*H*-carbazol-9-yl)benzol (**mCP**), 1,4-Bis(diphenylamino)benzol (**BDPAB**), und dem Polymer Poly(9-vinylcarbazol) (**PVK**).<sup>[10, 34, 35]</sup> Die Materialien der Lochinjektions- und Lochtransportschicht überschneiden sich häufig. Generell werden elektronenreiche Materialien wie Triarylamine und carbazolhaltige Verbindungen verwendet. Durch den Elektronenreichtum dieser Schicht wird gleichzeitig eine

Elektronenblockierung der von der Kathode kommenden Elektronen erzielt. Dementsprechend wird diese Schicht teilweise auch als *Electron Blocking Layer* (EBL) bezeichnet.



**Abbildung 5.** Elektronenreiche Lochtransportmaterialien für OLEDs.<sup>[10, 34, 35]</sup>

### 3.1.1.4 Emissionsschicht (EML)

Die Emissionsschicht (*Emissive Layer*, kurz EML), in der die Rekombination von positiven und negativen Ladungsträgern unter Lichtaussendung stattfindet, besteht aus dem Emittermaterial. Meist ist dieses in eine Matrix (Host-Material) eingebracht (Emitter:Host-Schicht). Hierbei sollte der Emitter möglichst homogen in der Matrix verteilt sein. Häufig werden 10 Gew.% Emitter in ein Host-Material eingebracht. Je nach Emissionsweg wird zwischen Fluoreszenz-, Phosphoreszenz- und TADF-Emittern unterschieden (vergleiche Kapitel 3.2). Als typische Host-Materialien werden neben Polystyrol- oder Polymethacrylat(derivate) häufig 9-(4-*Tert*-butylphenyl)-3,6-bis-(triphenylsilyl)-9*H*-carbazol (**CzSi**) und bipolare Host-Materialien wie 4',4''-(4-Phenyl-4*H*-1,2,4-triazol-3,5-diyl)bis(*N,N*-diphenylbiphenyl-4-amin) (**pTPA-pPTAZ**) und 2,4,6-Tricarbazolo-1,3,5-triazin (**Cz3TRZ**) verwendet (Abbildung 6), die Elektronen und Löcher stabilisieren können.<sup>[36, 37]</sup> Die Emitter:Host-Schicht muss amorphe Schichten ausbilden, da polykristalline Anteile zu einem Quenching der Lumineszenz führen können. Gleichzeitig müssen die Materialien hitzebeständig sein, um den hohen Betriebstemperaturen der OLED stand zu halten.

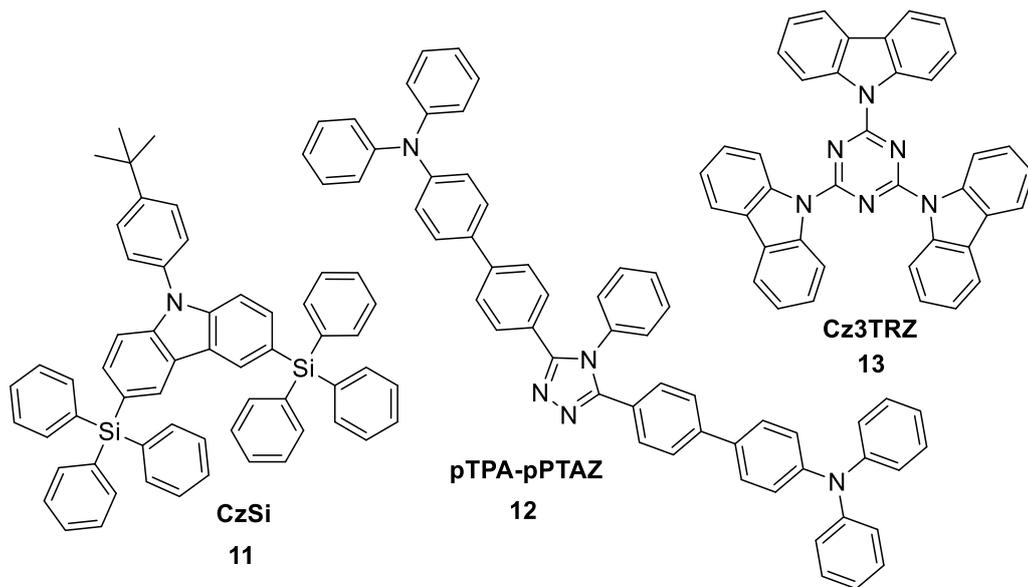


Abbildung 6. Host-Materialien für die Emissionsschicht in einer OLED.<sup>[36, 37]</sup>

### 3.1.1.5 Lochblockierungsschicht (HBL)

Die Lochblockierungsschicht (*Hole Blocking Layer*, kurz HBL) verhindert das Eindiffundieren von Löchern in die Elektronentransportschicht und erhöht dadurch die Effizienz der OLED. Teilweise wird diese auch zwischen der Lochinjektions- und der Lochtransportschicht verbaut.<sup>[38]</sup>

### 3.1.1.6 Elektronentransportschicht (ETL)

Durch die Elektronentransportschicht (*Electron Transport Layer*, kurz ETL) gelangen die Elektronen aus der Kathode zur Emissionsschicht. Gängige Elektronentransportmaterialien sind elektronenarme Verbindungen, die z.B. Bor enthalten wie Tris(2,4,6-trimethyl-3-(pyridin-3-yl)phenyl)boran (**3TPYMB**). Weitere klassische Beispiele sind 2,2',2''-Benzol-1,3,5-triyltris(1-phenyl-1-*H*-benzimidazol) (**TPBi**) 2-(4-Biphenyl)-5-(4-*tert*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol (**Butyl-PBD**) und 3,5-Diphenyl-4-(1-naphthyl)-1*H*-1,2,4-triazol (**TAZN**).<sup>[39, 40]</sup>

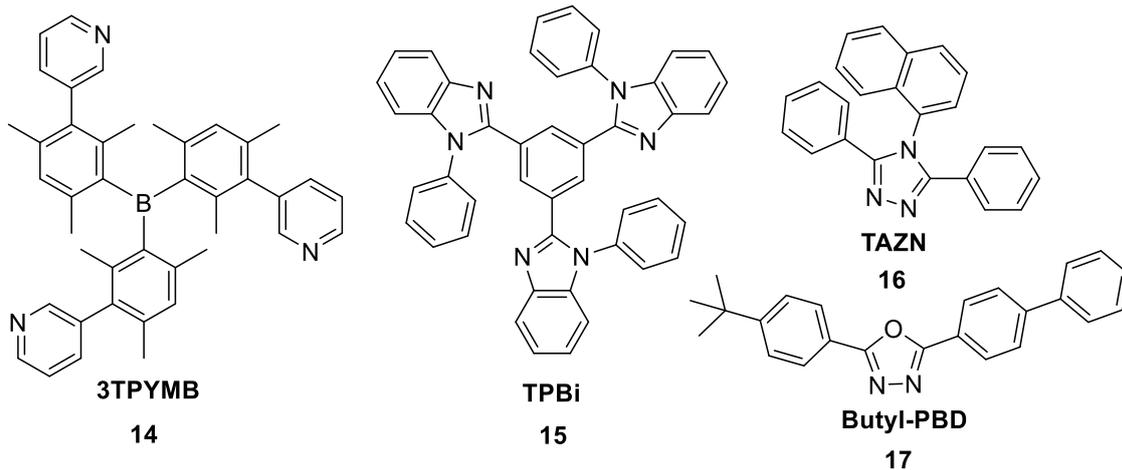


Abbildung 7. In der Elektronentransportschicht (ETL) verwendbare Materialien.<sup>[39]</sup>

### 3.1.1.7 Elektroneninjektionsschicht (EIL)

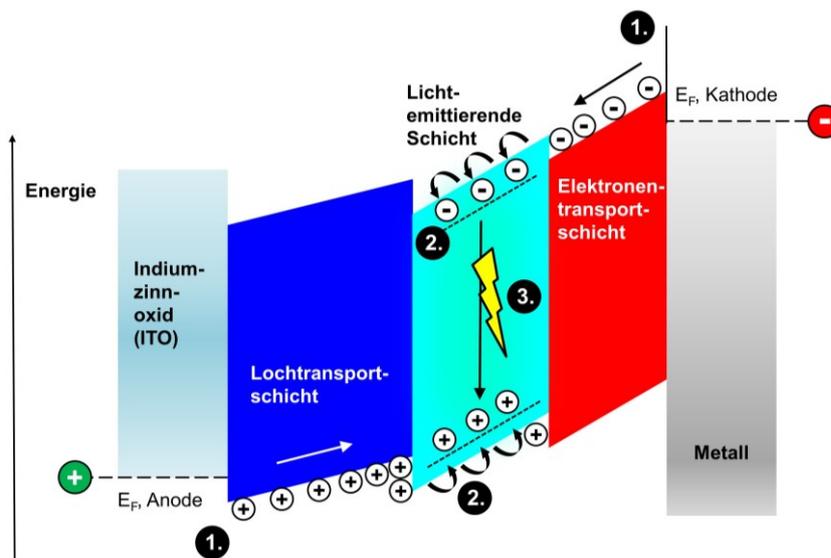
Die Elektroneninjektionsschicht (*Electron Injection Layer*, kurz EIL) wird als dünne Lage (1 nm) vor dem Abscheiden der Kathode aufgebracht und erleichtert die Injektion der Elektronen aus der Kathode in das organische Material. Für die EIL werden verschiedene Alkali- und Erdalkalifluoride verwendet.<sup>[2]</sup> Meist wird dabei auf Lithiumfluorid- und teilweise auch auf Cäsiumfluorid zurückgegriffen.<sup>[41]</sup>

### 3.1.1.8 Kathode

Die Kathodenschicht wird zum Schluss im Hochvakuum als oberste Lage auf die weiteren Schichten der OLED aufgedampft. Aus der Kathode treten die Elektronen aus, die in der OLED Richtung Emissionsschicht wandern. Als Kathodenmaterialien werden unedle Metall oder Legierung mit einer niedrigen Elektronenaustrittsarbeit eingesetzt. Neben Aluminium, werden Magnesium, Calcium, Barium und z.B. Magnesium-Silber-Legierungen verwendet.<sup>[24]</sup> Teilweise sind auch Goldkathoden in der Literatur beschrieben.<sup>[42]</sup>

### 3.1.2 Funktionsprinzip

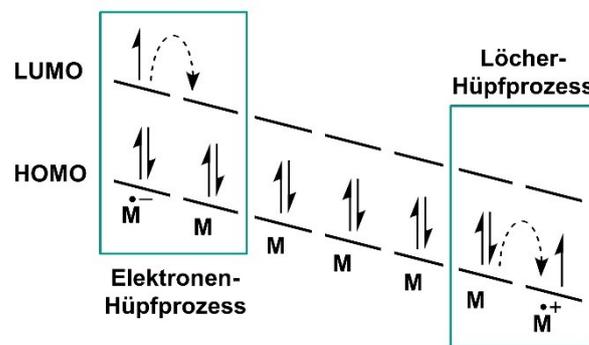
Durch das Anlegen einer Stromquelle an eine OLED, fließt ein Strom von der Kathode zur Anode. In der Kathode werden dabei Elektronen freigesetzt. Diese reduzieren das angrenzende organische Halbleitermaterial und wandern als Radikalanionen, aufgrund der anliegenden Spannung, durch die Elektronentransportschicht in Richtung der entgegengesetzt geladenen Elektrode auf die Emissionsschicht zu. Gleichzeitig werden durch Oxidationsreaktionen an der Anode Radikalkationen des organischen Halbleitermaterials gebildet. Diese sogenannten Löcher bewegen sich von der Anodenseite ebenfalls zur Emissionsschicht (vergleiche Kapitel 3.1.2.1 Ladungstransport in OLEDs). In der Emissionsschicht kommt es zur Rekombination, das heißt die Elektronen besetzen die Löcher. Der dabei entstehende Verbund aus Elektron und Loch stellt ein sogenanntes Exziton dar. Die beim Zerfall von diesem angeregten Zustand freigesetzte Energie, wird im Optimalfall in Form von Licht (Elektrolumineszenz) abgegeben (vergleiche Kapitel 3.1.2.2). Aufgrund des Rekombinationsprozesses, wird die Emissionsschicht auch als Rekombinationsschicht bezeichnet.<sup>[2, 43]</sup> Die Ladungswanderung von Löchern und Elektronen in einer Mehrschicht-OLED, sowie die Lichterzeugung durch den Zerfall des angeregten Zustands nach Rekombination der Ladungsträger in der Emissionsschicht ist in Abbildung 8 dargestellt.



**Abbildung 8.** Funktionsweise einer Mehrschicht-OLED: Ladungsträgerinjektion (1.), Elektronen- und Lochtransport durch die Emissionsschicht (2.) Rekombination und Lichtemission (3.).<sup>[2, 43]</sup>

### 3.1.2.1 Ladungstransport in OLEDs

Der Ladungstransport von Löchern und Elektronen durch die organischen Schichten einer OLED entspricht einer Kaskade aus Redoxprozessen, die teilweise auch als Hüpfprozesse (*Hopping Process*) bezeichnet werden (Abbildung 9).<sup>[2]</sup> Für den Ablauf von diesen Prozessen ist meist eine thermische Aktivierung notwendig.<sup>[43, 44]</sup> Während die Elektronen immer von einem Molekül unter Reduktion von diesem zum nächsten Molekül mit geringerer Energie hüpfen, wandern die Löcher über formale Oxidationsprozesse entgegen einer Energiebarriere.<sup>[45]</sup> Generell ist die Injektionsbarriere für die Ladungen hoch und die Ladungsmobilität in organischen Materialien ist sehr gering, weshalb Spannungen zwischen drei und zehn Volt benötigt werden, bis die Elektronen und Löcher anfangen durch die OLED zu wandern.<sup>[46, 47]</sup>

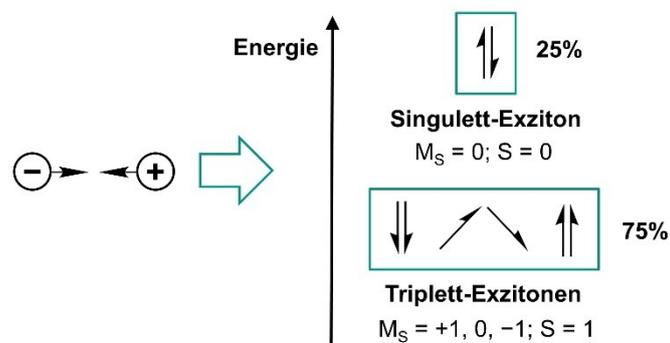


**Abbildung 9.** Hüpfprozess als kaskadenartiger Ladungstransport von Löchern und Elektronen durch die Schichten einer OLED.<sup>[46]</sup>

Durch das anliegende elektrische Feld, finden die Hüpfprozesse gerichtet, hin zur entgegengesetzt geladenen Elektrode, statt. Dabei bewegen sich die Löcher schneller durch die Schichten in einer OLED als die Elektronen. Für eine effiziente OLED ist jedoch die Balance zwischen Löcher- und Elektronenanzahl wichtig, um möglichst hohe Lichtausbeuten zu erzielen. Aus diesem Grund sind gut abgestimmte Energielagen der einzelnen Schichten der OLED von großer Bedeutung, damit keine Löcher an der Kathode verloren gehen und die Elektronen und Löcher erst in der Emissionsschicht rekombinieren und nicht schon vorher z.B. in einer der Transportschichten, wo der Zerfall des angeregten Zustands strahlungslos verläuft.<sup>[2]</sup> Um das schnellere Wandern der Löcher auszugleichen, kann z.B. auch die Schichtdicke der Lochtransportschicht im Vergleich zur Elektronentransportschicht erhöht werden. Insgesamt ist eine weitläufige  $\pi$ -Konjugation der organischen Moleküle für eine gute Leitfähigkeit wichtig. Die Mobilität der Ladungsträger wird zudem durch mögliche chemische und physikalische Defekte, wie z.B. Verunreinigungen, beeinflusst.<sup>[2, 43]</sup> Daher ist die Herstellung der OLEDs unter Reinraumbedingungen für einen guten Ladungstransport von großer Bedeutung.

### 3.1.2.2 Lichtemission durch Rekombination & Exzitonbildung in OLEDs

Zur Erzeugung von Elektrolumineszenz in einer OLED, müssen die positiven und negativen Ladungsträger in der Emissionsschicht rekombinieren. Hierzu wird zunächst ein Exziton gebildet. Die Lichtemission kann entweder direkt von diesem Exziton ausgehen, sofern dieses dem angeregten Zustand des Emittermoleküls entspricht oder das Elektronen-Loch-Paar kann ein Emittermolekül zur Lichtemission aktivieren. Während in PLEDs die Exzitonbildung direkt auf dem Polymer erfolgt, entsteht das Exziton in Emitter:Host-Schichten auf dem Host-Molekül und wird dann auf ein benachbartes Emittermolekül transferiert. Die Rekombination von Löchern und Elektronen unter Exzitonbildung in OLEDs ist ein Prozess, der durch elektrostatische Anziehung abläuft. Hierbei ist eine Ladung auf dem Host-Molekül in Abhängigkeit der Polarisierbarkeit von diesem lokalisiert, während die andere Ladung von der Ladung des Host-Moleküls angezogen wird, sofern der Abstand gering genug ist, dass eine attraktive Coulomb-Wechselwirkung zwischen den beiden Ladungen eintreten kann. Ein Elektronen-Loch-Paar auf einem Host-Molekül wird auch als Frenkel-Exziton bezeichnet.<sup>[46]</sup> Aus den Elektronen-Loch-Paaren entstehen Singulett- und Triplett-Exzitonen, die hochangeregten Singulett- und Triplett-Zuständen ( $S_n$  und  $T_n$ ) entsprechen (Abbildung 10).<sup>[24]</sup>



**Abbildung 10.** Rekombination von positivem und negativem Ladungsträger und Exzitonbildung nach Spinstatistik.<sup>[24]</sup>

Die an den Elektroden gebildeten Elektronen und Löcher, entsprechen dagegen reinen Singulett-Zuständen. Der Ladungstransport in der OLED bewirkt eine Mischung der Spins, wodurch die Rekombination von Elektronen und Löchern nach Fermi-Dirac-Statistik 25 % Singulett-Exzitonen und 75 % Triplett-Exzitonen ergibt.<sup>[24]</sup> Nach der Relaxation der Exzitonen in die ersten angeregten Zustände  $S_1$  und  $T_1$ , kann die Lichtemission in Abhängigkeit der Emitterart aus einem dieser beiden Zustände durch die Aussendung von Photonen beim Übergang in den Grundzustand ablaufen (siehe Kapitel 3.2).