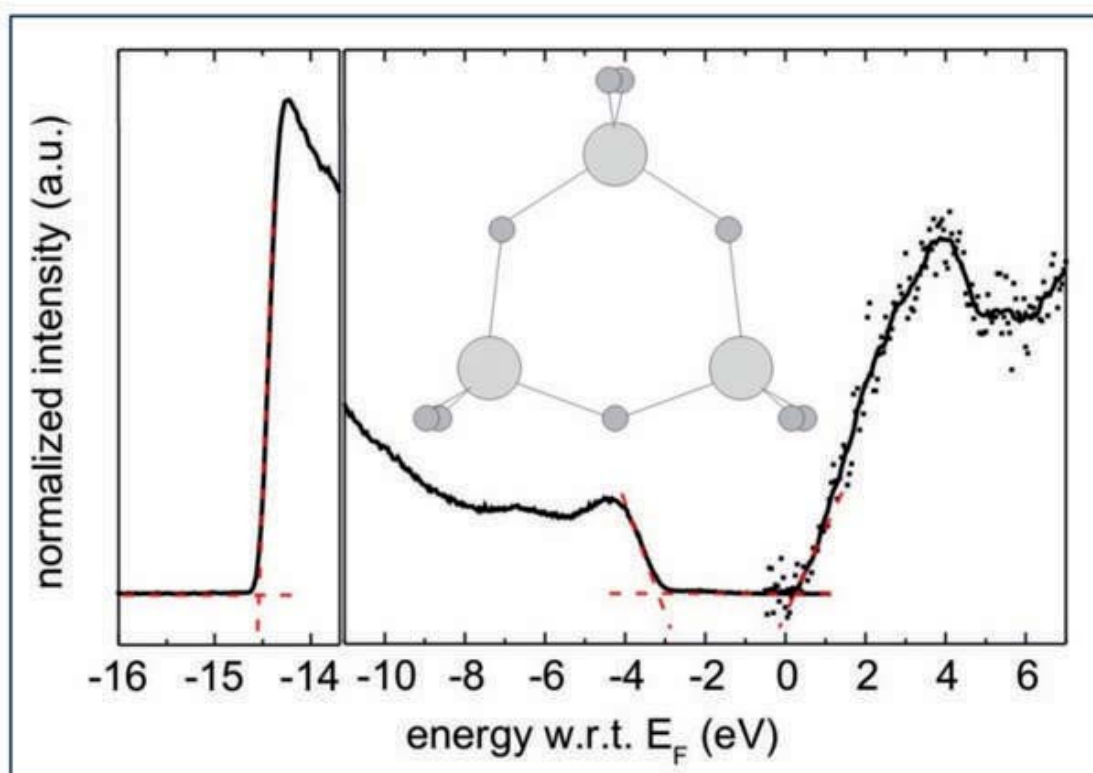


Sami Hamwi

# Transition Metal Oxides in Organic Light Emitting Diodes



Volume 1 | Forum Organic Electronics Science Series  
Edited by Wolfgang Kowalsky and Bernhard Schweizer



Cuvillier Verlag Göttingen  
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag



# Transition Metal Oxides in Organic Light Emitting Diodes

Von der Fakultät für Elektrotechnik, Informationstechnik, Physik  
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig

zur Erlangung der Würde eines  
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)  
genehmigte

## Dissertation

von  
Dipl.-Wirtsch.-Ing. Sami Hamwi  
aus Lüdenscheid

Eingereicht am: 07. Juni 2010

Mündliche Prüfung am: 09. Juli 2010

Referenten: Prof. Dr.-Ing. W. Kowalsky  
Prof. Dr. rer. nat. A. Waag

2010

## **Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliographie; detaillierte bibliographische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2010  
Zugl.: (TU) Braunschweig, Univ., Diss., 2010

ISBN 978-3-86955-484-6

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2010

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

[www.cuvillier.de](http://www.cuvillier.de)

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage 2010

Gedruckt auf säurefreiem Papier.

ISBN 978-3-86955-484-6

ISSN 2191-1428

## Editor's preface

This book is the first in the Forum Organic Electronics Science Series, which is intended to highlight and promote selected scientific achievements within the field of organic and printed electronics.

Forum Organic Electronics is a distinguished leading-edge cluster centered in the Rhine-Neckar Metropolitan Region and combines the scientific excellence and economic strength of its academic and corporate partners to grow the seeds of a new technology into a prosperous plastic semiconductors industry in the German southwest. The partners' network includes 3 DAX-noted and 7 internationally involved enterprises, 6 middle-sized businesses and 9 universities respectively research institutions. These partners operate at complementary positions along the value chain which ranges from the design and synthesis of novel materials, the research on next-generation devices, the development of inexpensive processing technology and production systems -especially printing technology- and finally the marketing of breakthrough applications and services.

As the vital strategy tool of the cluster, the leading partners have jointly founded InnovationLab GmbH (iL), an application-oriented research and transfer platform of business and science with the common goal of driving innovation.

We have selected the dissertation thesis of Dr.-Ing. Sami Hamwi for publication as the first edition of the Forum Organic Electronics Science Series, as it is a representative piece of science generated within the cluster network. Further, we identified Dr. Hamwi as a talented researcher at an early career stage whose research work is inspired by genuine curiosity, fueled by strong dedication and carried by his intellectual power and personal integrity. These values are reflected in the excellence of his research and serve as key values to be pursued by other young researchers, which will follow.

In this book, Dr. Hamwi presents a conclusive study on the various effects of transition metal oxides when applied to organic electronic devices. He starts with describing the physical properties of the studied metal oxides and the interaction with or in organic thin films. Finally, he succeeded in transferring ideas generated from fundamental research to new device concepts, such as stacked organic light emitting diodes which can be used in next-generation lighting applications.

We would like to thank the author for his important contribution and we are confident that this work will spur new and interesting ideas for the future.

Heidelberg, September 2010



Prof. Dr. Wolfgang Kowalsky



Bernhard Schweizer

Managing Directors, InnovationLab GmbH



# Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Hochfrequenztechnik an der Technischen Universität Braunschweig. Das von Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Kowalsky geleitete Institut beschäftigt sich seit mehr als fünfzehn Jahren höchst erfolgreich im Bereich der organischen Optoelektronik. Ein besonderer Forschungsschwerpunkt liegt hierbei im Bereich der organischen Leuchtdioden, die vielversprechende Eigenschaften für Display- und Beleuchtungsanwendungen aufweisen.

Daher gilt zuerst mein Dank Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Kowalsky, der es mir ermöglichte, in diesem dynamischen und spannenden Forschungsumfeld eigenverantwortlich und gemeinsam mit universitären und industriellen Kooperationspartnern zu arbeiten und von der interdisziplinären Zusammenarbeit mit Kollegen unterschiedlicher Fachrichtung sowie der ausgezeichneten Ausstattung des Instituts zu profitieren.

Mein Dank gilt auch der Prüfungskommission, in der Prof. Dr. rer. nat. Andreas Waag, Leiter des Instituts für Halbleitertechnik, das Koreferat und Prof. Dr. rer. nat. Andreas Hangleiter, Leiter des Instituts für Angewandte Physik, den Prüfungsvorsitz übernahmen.

Weiterhin möchte ich mich besonders bei meinem damaligen Arbeitsgruppenleiter und jetzigen Leiter des Lehrstuhls für Elektronische Bauelemente an der Bergischen Universität Wuppertal - Prof. Dr. rer. nat. Thomas Riedl - für die wissenschaftliche Unterstützung bedanken. Die fachlichen Diskussionen und strategischen Besprechungen mit ihm aber auch die gemeinsamen Ausflüge zum Braunschweiger Weihnachtsmarkt bleiben in allerbesten Erinnerung.

Prof. Antoine Kahn vom Department of Electrical Engineering und seiner gesamten Gruppe möchte ich herzlich danken für die freundliche Aufnahme im Rahmen meiner wissenschaftlichen Aufenthalte an der Princeton University und für die überaus fruchtbare Zusammenarbeit. Viele der von mir präsentierten Ergebnisse wären ohne die präzisen Arbeiten an deren Vakuumsystem zur Photoelektronenspektroskopie nicht möglich gewesen.

Zu ganz besonderem Dank bin ich zwei meiner ehemaligen Kollegen verpflichtet: Dr.-Ing. Michael Kröger und Dr.-Ing. Jens Meyer. Beide haben mich bei meiner vorangegangenen Diplomarbeit hervorragend betreut. Und beide haben mich während meiner Promotionszeit wissenschaftlich begleitet. Sowohl die Zielstrebigkeit und das hohe Engagement von Michael

als auch die ansteckende Begeisterung von Jens sowie seine pragmatische Art und Weise, offen an die wissenschaftlichen Problemstellungen heranzugehen, haben mich geprägt und bleiben genauso wie ihr Beitrag zu den spektroskopischen Arbeiten in Princeton unvergessen.

Desweiteren möchte ich meinen Bürokollegen Dipl.-Ing. Stephan Schmale und Dipl.-Ing. Thomas Winkler dafür danken, dass sie immer zu einer angenehmen Atmosphäre im Büro beigetragen haben unabhängig von der Höhe der jeweiligen Arbeitsbelastung oder des terminlichen Zeitdrucks. Die enge Zusammenarbeit mit Thomas im Rahmen eines Forschungsprojekts möchte ich hierbei besonders hervorheben - sei es aufgrund der exzellenten Teamarbeit im Labor oder der erkenntnisreichen Diskussionen im Büro - für beides möchte ich mich bei Thomas bedanken. Die überaus unterhaltsamen Skat-Abende zusammen mit Dr.-Ing. Torsten Rabe und Dr.-Ing. Patrick Görrn im Aufenthaltsraum des Instituts bleiben genauso in bester Erinnerung wie die tägliche Kaffeerrunde mit Ursula Heydecke, die seit ihrem altersbedingten Ausscheiden dem Institut als tatkräftige Unterstützung im Labor schmerzlich fehlt. Allen hier nicht weiter genannten Kollegen möchte ich an dieser Stelle ebenfalls ganz herzlich danken für den kollegialen Umgang und die sehr gute Stimmung im Institut sowie für die gemeinsamen Institutsaktionen, die immer eine willkommene Abwechslung darstellten.

Ebenso geht mein Dank an die Studenten, die mich durch ihr hohes Engagement im Rahmen von Diplom- und Projektarbeiten wissenschaftlich vorangebracht haben. Hierfür möchte ich mich namentlich bei Johannes Reinker, Marco Witte, Markus Krückemeier, Tobias Göhring, Walerij Wehage sowie Abdel-Rassidou Ayeva bedanken.

Für die zügige Durchsicht meiner Arbeit möchte ich mich nochmals bei Prof. Dr. rer. nat. Thomas Riedl und für die englische Rechtschreib- und Grammatiküberprüfung bei Frau Rebecca Schulz bedanken.

Meine Eltern haben mich von Anfang an unterstützt und gefördert, bei allem was ich in den bisherigen dreißig Jahren meines Lebens angepackt habe. Ohne das Vertrauen, das sie in mich gesetzt haben, und ohne die Sicherheit, die sie mir entgegengebracht haben, wäre ich nicht so schnell und so weit bis hierher gekommen. Dafür danke ich meiner Familie bis in alle Ewigkeit.

Mein höchster Dank gilt meiner Frau Daniela, die nicht nur viel gemeinsame Zeit während der Promotion geopfert hat, sondern auch eine riesige moralische Unterstützung gewesen ist. Mir ihrer liebevollen Zuwendung und Geduld, ihrem Verständnis und ihrem starken Willen ist uns alles möglich. Dafür danke ich Dir und dafür liebe ich Dich!

Braunschweig, im August 2010

Sami Hamwi



## Kurzfassung

Organische Leuchtdioden (engl. organic light emitting diode, OLED) besitzen spezielle Eigenschaften, die sie für den Einsatz in Displayanwendungen und Raumbeleuchtung prädestinieren. Sie können in extrem flacher Bauweise ausgeführt werden und besitzen eine weite Abstrahlcharakteristik. Vor allem die Perspektive auf eine kostengünstige Massenproduktion für großflächige Anwendungen treibt die Entwicklung der OLEDs massiv an. Entsprechend konnten in den letzten Jahren erhebliche Fortschritte bezüglich Effizienz und Lebensdauer der organischen Leuchtdioden erzielt werden. Eine Aussicht auf eine positive Weiterentwicklung stellt der Einsatz von inorganischen Schichten aus Übergangsmetalloxiden (engl. transition metal oxide, TMO) dar wegen ihrer hohen thermischen Stabilität und technologischen Kompatibilität zu organischen Schichten. Erste Resultate deuten auf einen vielseitigen Einsatz der TMOs als funktionelle Schichten wie auch elektrochemische Dotanden von organischen Halbleitern hin. Gleichzeitig fehlen jedoch Kenntnisse über deren elektronische Eigenschaften sowie die genaue Wirkungsweise innerhalb organischer Leuchtdioden. Im Zusammenhang damit wird deutlich, dass trotz der technologischen Fortschritte bei OLEDs, grundlegende Fragestellungen wie der Mechanismus der elektrochemischen Dotierung organischer Halbleiter oder der Mechanismus von ladungserzeugenden Zwischenschichten (engl. charge generation layer, CGL) in gestapelten OLEDs bisher nicht vollständig geklärt worden sind.

Deshalb werden in dieser Arbeit die physikalischen und technologischen Zusammenhänge beim Einsatz von Übergangsmetalloxiden in OLEDs im Fokus stehen. Mittels Photoelektronenspektroskopie und Kelvinsondenmessungen wird zunächst die elektronische Struktur ausgewählter TMOs wie Molybdänoxid ( $\text{MoO}_3$ ) und Wolframoxid ( $\text{WO}_3$ ) näher analysiert. Es zeigt sich, dass es sich hierbei um intrinsisch n-dotierte Halbleiter handelt, die im Vergleich zu organischen Halbleitern sehr tief liegende Energieniveaus für Löcher- und Elektronentransport besitzen. Basierend auf der Betrachtung der Grenzflächen zwischen TMOs und benachbarter Schichten wird ein neuartiges Modell zur Erklärung der effizienten Löcherinjektion durch den Einsatz dünner TMO Schichten aufgestellt.

Die elektrochemische Dotierung stellt einen wichtigen Ansatz zur Erhöhung der Effizienzen von OLEDs dar. Deshalb wird die Eignung von  $\text{MoO}_3$  und  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (Cäsiumcarbonat) als p- und n-Dotanden von organischen Halbleitern mit großer Bandlücke untersucht. Vor allem

die Bestimmung der dotierkonzentrationsabhängigen Ladungsträgerdichte steht im Vordergrund. Hierzu werden Methoden eingesetzt, wie sie aus der Welt der anorganischen Halbleiter bekannt sind, und miteinander verglichen. Neben Kapazitäts-Spannungs-Messungen an Metall-Isolator-Halbleiter Strukturen wird die direkte Ermittlung der Raumladungszone in dotierten Schichten bei Angrenzung an metallischen Elektroden untersucht. Ein annähernd linearer Anstieg der Ladungsträgerdichte mit der Dotierkonzentration wird als generelles Resultat nachgewiesen. Gleichzeitig ergeben sich unerwartet niedrige Dotiereffizienzen von durchschnittlich weniger als fünf Prozent für  $\text{MoO}_3$ .

Das vertikale Stapeln organischer Leuchtdioden übereinander kann zur Erhöhung der Lebensdauer der Bauteile beitragen. Hierfür wird das physikalische Verständnis der ladungserzeugenden Zwischenschichten erarbeitet. Neben der Angrenzung zweier komplementär dotierter Bereiche ein- und desselben ambipolaren organischen Halbleiters aneinander, wird vor allem der Einsatz von TMOs in diesen CGLs untersucht. Der Mechanismus der Ladungsträgerseparation wird mit der Ausbildung einer Raumladungszone in Verbindung gebracht. Außerdem zeigt sich, dass jeweils zwischen dem TMO und der angrenzenden lochtransportierenden Schicht die Ladungsträgergeneration stattfindet.

Aus den gewonnenen Erkenntnissen im Laufe der Arbeit wird schließlich die erste organische p-i-n Homodiode verwirklicht, die als violette Leuchtdiode und ultraviolette Photodiode betrieben werden kann.

## Abstract

Organic light emitting diodes (OLEDs) exhibit several specific properties such as an extremely thin design and a wide viewing angle, making them favorable for the application in display technology and general lighting. The development of OLEDs is strongly driven by the prospect of low-cost production of large-area applications in the future. Accordingly, their performance was considerably enhanced in terms of efficiency and lifetime over the past years. The introduction of transition metal oxides (TMOs) in OLEDs is regarded as a promising concept for further improving their properties due to their technological compatibility with organic layers and their high thermal stability. The first results from the insertion of TMOs in OLEDs indicate their versatile application as neat functional layers and electrochemical dopants of organic semiconductors. On the other hand, the knowledge of their electronic properties and the mode of operation in OLEDs is very limited so far. In this context, it becomes apparent that fundamental mechanisms such as the electrochemical doping of organic semiconductors or the charge generation in interconnecting units of stacked OLEDs are not yet completely clarified.

Thus, this work focuses on the physical and technological correlations arising from the application of transition metal oxides in organic light emitting diodes. First, the electronic structure of molybdenum oxide ( $\text{MoO}_3$ ) and tungsten oxide ( $\text{WO}_3$ ) is analyzed by photoelectron spectroscopy and Kelvin probe. It is demonstrated that both TMOs exhibit comparably deep-lying energy levels. Moreover, their electronic structure indicates them as intrinsically n-doped semiconductors. The functional principle of the efficient hole injection by neat layers of TMO is then studied by the examination of the interfaces between the TMO and its adjacent layers. As a result, a new model of hole injection by thin TMO layers is developed.

The concept of electrochemical doping in OLEDs represents a very important technique to improve their overall efficiency. For that reason, the suitability of  $\text{MoO}_3$  as p-type dopant and  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (cesium carbonate) as n-type dopant of organic wide band gap semiconductors is studied, respectively. First, the impact of electrochemical doping on the electrical, optical and morphological properties is analyzed. The focus, however, is on the determination of the doping concentration dependent charge carrier densities. Measurement techniques, known from the world of inorganic semiconductors, such as capacitance-voltage measurements on metal-insulator-semiconductor structures or the direct analysis of the space charge region

in doped semiconductors at the metallic electrode are applied for the determination of the densities and compared with each other. The study reveals an approximately linear increase of the charge carrier density with higher doping concentrations as a general result. At the same time, the doping efficiency of  $\text{MoO}_3$  is unexpectedly low and under five percent on average.

The stacking of several light emitting units on top of each other is known to increase the lifetime of organic devices. Therefore, it is important to reveal the functional principle of the charge generation layers (CGL) as the interconnecting units of the stacked OLEDs. Besides the analysis of a complementarily doped homojunction-CGL, the role of neat layers of TMO in CGLs is investigated. The mechanism of charge generation between doped layers is explained by the formation of a space charge region. On the other hand, it is demonstrated that the actual charge generation in interconnecting units using transition metal oxides occurs at the interface between the TMO and the adjacent hole transporting layer.

Finally, the investigations of the physical aspects in this work allowed for the realization of the first organic p-i-n homojunction device which operates both as violet light emitting diode and visible blind photodiode.

# Contents

<b>List of Abbreviations</b>	<b>ix</b>
<b>1 Introduction</b>	<b>1</b>
1.1 Organic Light Emitting Diodes . . . . .	1
1.2 Transition Metal Oxides . . . . .	3
1.3 Goals and Outline . . . . .	3
<b>2 Fundamentals of Organic Devices</b>	<b>6</b>
2.1 Small Molecules with Conjugated $\pi$ -Systems . . . . .	6
2.2 Organic Semiconductors . . . . .	8
2.2.1 Charge Transport . . . . .	8
2.2.2 Energetics of Interfaces and Charge Injection . . . . .	11
2.2.3 Doping Approach . . . . .	14
2.2.4 Formation and Transfer of Excitons . . . . .	16
2.3 Functional Principle of Organic Light Emitting Diodes . . . . .	20
2.3.1 Internal Quantum Efficiency . . . . .	20
2.3.2 External Quantum Efficiency . . . . .	22
<b>3 Preparation and Characterization</b>	<b>24</b>
3.1 Deposition Technology . . . . .	24
3.1.1 Organic Molecular Beam Deposition . . . . .	24
3.1.2 Atomic Layer Deposition . . . . .	25
3.2 Device Preparation . . . . .	27
3.3 Analytical Methods . . . . .	29
3.3.1 Ultraviolet and Inverse Photoelectron Spectroscopy . . . . .	29
3.3.2 Kelvin Probe Technique . . . . .	36
3.3.3 Electro-Optical Characterization . . . . .	38
<b>4 Fundamental Properties of Transition Metal Oxides</b>	<b>43</b>
4.1 Electronic Structure of MoO <sub>3</sub> and WO <sub>3</sub> . . . . .	43
4.2 Insertion of Neat TMO Layers into OLEDs . . . . .	48

---

4.2.1	Hole Injection . . . . .	49
4.2.2	Electron Blocking . . . . .	53
4.2.3	Luminescence Quenching . . . . .	54
4.3	Conclusion . . . . .	58
<b>5</b>	<b>Electrochemical Doping of Organic Semiconductors by MoO<sub>3</sub> and Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	<b>60</b>
5.1	P-Type Doping of CBP by MoO <sub>3</sub> . . . . .	60
5.1.1	Analysis of P-Type Doping via UPS and KP . . . . .	61
5.1.2	Impact of P-Type Doping on the Properties of CBP . . . . .	65
5.2	N-Type Doping of CBP by Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . . . .	72
5.2.1	Analysis of N-Type Doping by UPS, IPES and KP . . . . .	72
5.2.2	Impact of N-Type Doping on the Properties of CBP . . . . .	77
5.3	Determination of Excess Charge Carrier Densities in Doped Organic Semiconductors . . . . .	79
5.3.1	Thickness-Dependent Work Function Characteristics of Doped Organic Semiconductors on ITO . . . . .	81
5.3.2	Capacitance-Voltage Measurements on Metal-Insulator-Semiconductor Structures . . . . .	85
5.4	Doping Efficiencies of MoO <sub>3</sub> and Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> in Organic Semiconductors . . . . .	93
5.5	Conclusion . . . . .	97
<b>6</b>	<b>Stacked OLEDs with Charge Generation Layers</b>	<b>100</b>
6.1	Mechanism of Charge Generation in p-n Homojunctions . . . . .	100
6.2	Mechanism of Charge Generation in TMO based Interconnecting Units . . . . .	107
6.3	Conclusion . . . . .	117
<b>7</b>	<b>P-I-N Homojunction Device as Violet LED and Visible Blind Photodiode in One</b>	<b>119</b>
7.1	Operation as Visible Blind Photodiode . . . . .	119
7.2	Operation as Violet Light Emitting Diode . . . . .	124
7.3	Conclusion . . . . .	127
<b>8</b>	<b>Summary</b>	<b>128</b>
<b>A</b>	<b>Molecular Structures</b>	<b>131</b>
	<b>List of Publications</b>	<b>134</b>
	<b>Bibliography</b>	<b>136</b>

## List of Abbreviations

ALD	atomic layer deposition
AFM	atomic force microscopy
CB	conduction band
CGL	charge generation layer
CIE	Commision internationale de l'éclairage
CMA	cylindrical mirror analyzer
CNL	charge neutrality level
DOS	density of states
EA	electron affinity
EBL	electron blocking layer
EIL	electron injection layer
EL	electroluminescence
EML	emission layer
ETL	electron transport layer
FN	Fowler-Nordheim
HBL	hole blocking layer
HIL	hole injection layer
HOMO	highest occupied molecular orbital
HTL	hole transport layer
IE	ionization energy
IPES	inverse photoelectron spectroscopy
ITO	indium tin oxide
KP	Kelvin probe
KPFM	Kelvin probe force microscope
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
MBE	molecular beam epitaxy
MIS	metal-insulator-semiconductor
OLED	organic light emitting diode
OSC	organic solar cell

PL	photoluminescence
RS	Richardson-Schottky
SCLC	space charge limited current
SMU	source measure unit
STM	scanning tunneling microscopy
TCO	transparent conductive oxide
TFL	trap filled limit
TMO	transition metal oxide
UHV	ultra high vacuum
UPS	ultraviolet photoelectron spectroscopy
VB	valence band
VL	vacuum level
WF	work function



# 1 Introduction

Organic light emitting diodes (OLEDs) have attracted much interest in research and development in the last two decades because of their potential use in displays as self-emitting pixels or backlight solution. They are very thin and therefore lightweight, exhibit low power consumption and can be deposited on different substrates and backplanes allowing for the use in mobile applications. They permit completely new areas of application, not only for displays but also for the field of general lighting, if they are combined with transparent electronics or flexible substrates. This opens up a variety of new design possibilities particularly in ambient lighting. That is why, OLEDs are considered to be the next generation of solid-state lighting, displacing current technologies and shaping the world and its future appearance.

## 1.1 Organic Light Emitting Diodes

The research on light emitting organic semiconductors goes back to Pope *et al.* who first demonstrated the light emission of anthracene crystals [1]. However, high operating voltages were needed for sufficiently high luminance values so that low efficiencies were the consequence. After the development of a novel concept of OLEDs by Tang and VanSlyke a quarter of century later, efficiencies around 1 % were obtained, arousing the interest on the part of display and lighting companies [2]. The revolutionary breakthrough was realized by the introduction of an organic heterostructure allowing for separate transport of holes and electrons into the device. To this day, conventional OLEDs are based on this basic concept comprising at least an organic hole transport layer (HTL) deposited on indium tin oxide (ITO) as the transparent bottom anode, an organic electron transport layer (ETL) and an opaque metallic cathode on top. An additional organic emission layer (EML) is usually sandwiched between the charge transport materials containing dye molecules which allow for light emission in the visible region. In operation, holes and electrons are injected into the device, recombine within the EML and form excitons whose radiative decay leads to the light generation and emission through the ITO coated transparent substrate as schematically shown in Figure 1.1a. In the mean time, further concepts have been established such as the insertion of additional organic layers as exciton and charge carrier blockers localizing the