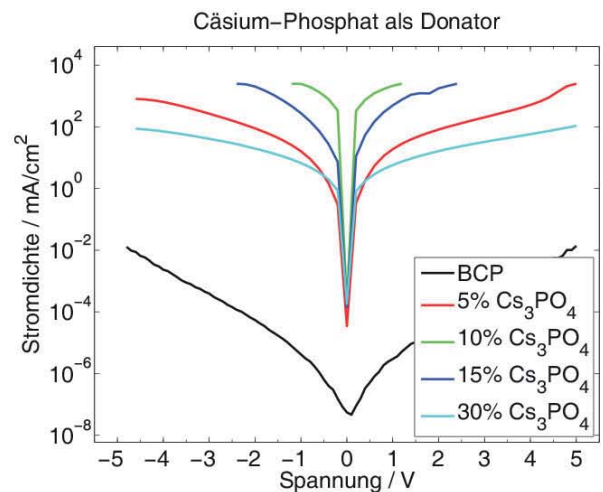
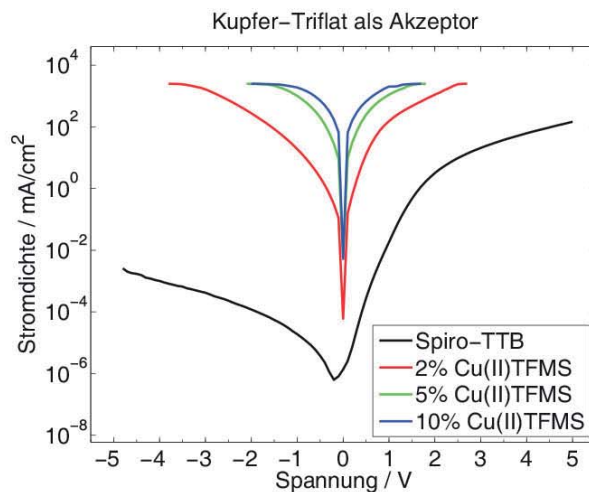


Erhöhung des Ladungsträgertransportes und der Ladungsträgerinjektion in organischen Leuchtdioden





Erhöhung des Ladungsträgertransportes und der Ladungsträgerinjektion in organischen Leuchtdioden





Erhöhung des Ladungsträgertransportes und der Ladungsträgerinjektion in organischen Leuchtdioden

Von der Fakultät für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur
(Dr.-Ing.)

vorgelegt von **Dipl. Ing. (FH) Jan Hauke Wemken**

geboren am 10. September 1983 in Delmenhorst

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. David Rafaja
Prof. Dr. Birgit Hannemann
Prof. Dr.-Ing. Thomas Mikolajick

Tag der Verleihung: Freiberg, den 17. Juli 2015



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, 2015

Zugl.: (TU) Bergakademie Freiberg, Univ., Diss., 2015

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2015

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

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 2015

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-7369-9095-1

eISBN 978-3-7369-8095-2



Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
1.1	Motivation	5
1.2	Ziele der Arbeit	6
1.3	Aufbau der Arbeit	6
2	Theoretische Grundlagen	9
2.1	Aufbau und Funktionsweise von organischen Leuchtdioden	9
2.2	Injektion und Transport von Ladungsträgern	11
2.3	Dotierung von Transportschichten	14
2.4	Dotierkonzepte: Stand der Technik	17
2.4.1	p-Dotierung mit Akzeptoren	17
2.4.2	n-Dotierung mit Donoren	18
3	Experimentelle Methoden	21
3.1	Probenherstellung	21
3.2	Elektrische Charakterisierung	21
3.2.1	Strom-Spannungs-Lumineszenz-Kennlinien	22
3.2.2	Kapazität-Spannungs- und Kapazität-Frequenz-Messungen	23
3.3	Optische Charakterisierung	24
4	Metall-Oxide als Akzeptoren zur p-Dotierung	27
4.1	Materialien	27
4.1.1	Molybdän-Oxid	27
4.1.2	Rhenium-Oxid	27
4.1.3	Wolfram-Oxid	28
4.2	Untersuchungsstrategie	29
4.3	Elektrische Eigenschaften	29
4.4	Optische Eigenschaften	38
4.4.1	Absorption	38
4.4.2	Photolumineszenz	41
4.4.3	Off-State-Appearance	45
4.5	Fazit	47
5	Kupfer-Salze als Akzeptoren zur p-Dotierung	51
5.1	Einleitung	51
5.2	Kupferacetylacetonate	52
5.2.1	Materialien	52
5.2.2	Einschichtproben	54
5.2.3	Löslichkeiten	56



5.2.4	Fazit	57
5.3	Kupferacetate	59
5.3.1	Materialien	59
5.3.2	Einschichtproben	60
5.3.3	Fazit	63
5.4	Kupferbenzoate	64
5.4.1	Materialien	64
5.4.2	Einschichtproben	66
5.4.3	Fazit	82
5.5	Zusammenfassung	83
6	Triflate als Akzeptoren zur p-Dotierung	85
6.1	Materialien	85
6.2	Einschichtproben	86
6.3	Dioden	95
6.3.1	Aufbau	95
6.3.2	LIV-Messungen	96
6.3.3	Kapazitätsmessungen	100
6.4	Fazit	101
7	Cäsium-Salze als Donatoren zur n-Dotierung	103
7.1	Materialien	103
7.2	Einschichtproben	104
7.3	Dioden	108
7.3.1	Aufbau	108
7.3.2	LIV-Messungen	109
7.3.3	Kapazitätsmessungen	113
7.4	Fazit	116
8	Zusammenführung von p- und n-Dotierung in weißen Dioden	119
8.1	Einleitung	119
8.2	Diodenaufbau	119
8.3	LIV-Messungen	121
8.4	Kapazitätsmessungen	128
8.5	Fazit	129
9	Zusammenfassung	131
9.1	Gesamtfazit	131
9.2	Ausblick	134
	Abkürzungen und Materialien	135
	Anhang	137
	Publikationen	151
	Literatur	155

1 Einleitung

1.1 Motivation

Die *International Energy Agency* (IEA) schätzt den Energiebedarf der Erde nur für Beleuchtung von Häusern, Bürogebäuden, öffentlichen Gebäuden und Straßen auf fast 20% der gesamten elektrischen Energie von derzeit etwa 20.000 TWh [1]. Dies ist nur ein Durchschnitt und kann in einzelnen Ländern noch viel höher liegen, wie Prof. Gelil [2] zeigt, der den Energiebedarf nur für Beleuchtung in der arabischen Welt sogar mit 34% beziffert. Prof. Gelil schätzt ferner, dass 5% des weltweiten Strombedarfs durch die Nutzung von effizienterer Beleuchtung eingespart werden könnte.

Die klassische Glühlampe hat bereits eine Geschichte von weit über 100 Jahren und trotzdem wird sie noch viel eingesetzt. Auch wenn eine klassische Glühlampe nur einen Bruchteil der benötigten Energie in Licht umwandelt und mehr eine Heizung als eine Lichtquelle darstellt, so hat sich bis heute am grundsätzlichen Aufbau nicht viel geändert. In Europa existiert bereits seit September 2012 ein Auslieferungsverbot für konventionelle Glühlampen mit mehr als 60 Lumen Lichtstrom, was einer Leistung von etwa 10 W bei konventionellen Glühlampen entspricht [Verordnung (EG) Nr. 244/2009 der Kommission]. Das Lebensende der konventionellen Glühlampe ist damit bereits besiegt. Leuchtstoffröhren, Energiesparlampen, Halogenlampen und in den letzten Jahre auch erste *light emitting diodes* (LEDs) verdrängen damit langsam aber stetig die klassischen Glühlampen.

Eine Studie von McKinsey zeigt, dass alleine durch die Nutzung von LEDs zur Beleuchtung in Deutschland mit einer Marktdurchdringung von 70 Prozent bis 2020 auf 3 Atomkraftwerke verzichtet werden könnte[3]. Die Hersteller von Leuchtmitteln wollen in diesem Wandel ebenfalls ihr Geschäft machen. Dieser Marktkampf wird zum einen über die Technologie und zum anderen natürlich über den Endpreis ausgefochten. Mit Handelspreisen von unter 10,- EURO pro Leuchtmittel ist auch eine psychologische Grenze für den Kunden erreicht und das ehemalige „Arbeitspferd“ Glühlampe wird langsam aber stetig durch Energiesparlampen und/oder LEDs ersetzt. Wie bei allen modernen Technologien besitzen auch LEDs gewisse Nachteile. Hierbei handelt es sich vor allem um ihre Eigenschaft als Punktquellen, deren Licht durch optische Hilfssysteme (z.B. Linsen oder Spiegel) auf große Flächen verteilt werden müssen, sowie das oftmals als kalt empfundene Lichtspektrum der LEDs.

Seit einigen Jahren drängen nun auch organische Leuchtdioden (OLEDs) auf den Markt. Die Tauglichkeit von organischen Leuchtdioden bzw. deren Materialien auch auf Massenmärkten der Elektronikindustrie zeigen die vielen Anwendungen von AMOLED (*active-matrix organic light-emitting diode*) in Handys, Digitalkameras oder neuerdings auch Fernsehern mit erheblich größeren Displays. Für solche Anwendungen sind die Beleuchtungsstärken aber deutlich niedriger als für allgemeine Raumbeleuchtungen, sodass eine einfache Adaption nicht möglich ist. Die Vorteile liegen aber auf der Hand: dünn, teilweise



transparent, flexibel, mit warmweißem Licht und theoretisch in jeder Form herstellbar, bieten OLEDs gewisse Vorteile gegenüber existierenden Beleuchtungssystemen. Wie bei allen neuen Technologien, müssen sich neue Produkte aber zunächst mit den auf dem Markt existierenden Leuchtmitteln messen. Ein entscheidender Faktor ist hier der für den Endkunden erwähnte Preis, den er für ein Leuchtmittel zahlen muss. Während LED-Leuchtmittel den magischen Preis bereits unterschritten haben, kosten die heute kommerziell verfügbaren organischen Leuchtdioden aber noch einige hundert Euro und sind preislich damit noch bei weitem nicht konkurrenzfähig. Derzeitige Nutzungen beschränken sich auf Vorführungen oder besondere Prestigeobjekte, bei denen der hohe Preis aus besonderem Grunde gezahlt wird[4].

1.2 Ziele der Arbeit

Die Sparpotentiale für OLEDs sind vielfältig und reichen von Substraten über Herstellungsmethoden bis hin zu den verwendeten Materialien selber. Ziel dieser Arbeit war es hier einen Beitrag zur Kostenreduktion von organischen Leuchtdioden zu leisten. Eine OLED besteht aus vielen einzelnen Schichten und diese teilweise aus zwei unterschiedlichen Materialien. Die Möglichkeit bei den Materialien Kosten zu sparen ist somit sehr groß. Der Fokus dieser Arbeit lag dabei auf den Untersuchungen von Dotierstoffen zur *Erhöhung des Ladungsträgertransportes und der Ladungsträgerinjektion in organischen Leuchtdioden*.

Neben der Entwicklung von neuen Materialien war es ein besonderes Ziel für bereits bekannte und potenziell kostengünstige Materialien eine neue Anwendung als Dotierstoff in OLEDs zu zeigen. Hierzu wurde drei Anforderungen an neue Materialien im Vergleich zu existierenden Materialien gestellt:

1. kostengünstige Verfüg- oder Herstellbarkeit
2. gleiche oder bessere Leistungsfähigkeit
3. Prozessierbarkeit

Die erste Anforderung wurde bereits durch die Auswahl der zu untersuchenden Materialien erfüllt. Es wurden keine Materialien gewählt die nicht leicht herstellbar oder kommerziell verfügbare waren. Die Eigenschaften der Leitungsfähigkeit und der Verarbeitbarkeit waren damit der Schwerpunkt dieser Arbeit.

1.3 Aufbau der Arbeit

Ausgehend von dieser Einleitung gliedert sich diese Arbeit in folgende Kapitel:

Kapitel 2 erläutert die theoretischen Grundlagen von organischen Leuchtdioden (OLED). Beginnend mit dem grundsätzlichen Aufbau von OLEDs folgt der Ladungsträgertransport in OLEDs sowie deren Beeinflussung durch Dotierung. Abschließend wird der Stand der Technik heutiger Dotierkonzepte erläutert.

Kapitel 3 zeigt die Methoden auf, die im Rahmen dieser Arbeit genutzt wurden. Dies beginnt mit der Herstellung von Proben mittels thermischer Sublimation. Anschließend



wird auf die unterschiedlichen Charakterisierungsmethoden zur vollständigen Messung aller Bauteile hinsichtlich der optischen und elektrischen Eigenschaften eingegangen.

Kapitel 4 umfasst die systematische Untersuchung von Metalloxiden, die bereits in Kapitel 2 im Abschnitt der Stand der Technik als p-Dotierstoffe erläutert werden. In dieser Arbeit werden diese Metalloxide genutzt, um Merkmale und Eigenschaften von Dotierstoffen zu definieren und Untersuchungsmethoden sowie Bewertungskriterien für Dotierstoffe festzulegen.

Kapitel 5 beinhaltet drei Klassen von Kupfersalzen, die grundsätzlich aus der chemischen Literatur bekannt sind. Hier erfolgt erstmals deren Einsatz als p-Dotierstoff in organischen Bauteilen. Das Kapitel beschreibt die systematische und schrittweise Entwicklung eines potenziellen Dotierstoffes einschließlich einer Untersuchung zur Struktur-Eigenschaftsbeziehung mittels Ligandenvariation.

Kapitel 6 umfasst kommerziell verfügbare Salze der Trifluormethansulfonsäure (Triflate), die erstmals als p-Dotierstoffe für organische Bauteile und Leuchtdioden untersucht wurden. Im Gegensatz zu Kapitel 5 wird bei den Triflatsen immer der gleiche Ligand mit wechselnden Metallen genutzt.

Kapitel 7 beinhaltet teilweise kommerziell verfügbare, aber auch neue für diese Arbeit synthetisierte Cäsiumsalze, die erstmals als n-Dotierstoffe zur Nutzung in organischen Bauteilen und Leuchtdioden untersucht wurden.

Kapitel 8 nutzt die im Rahmen dieser Arbeit als beste n- und p-Dotierstoffe gefundenen Materialien in weißen organischen Leuchtdioden, um die Nutzung und Anwendung dieser Materialien zu demonstrieren.

Kapitel 9 fasst die Untersuchungen und Ergebnisse dieser Arbeit abschließend zusammen und gibt einen Ausblick, wie die Thematik der Dotierstoffentwicklung zukünftig fortgeführt werden könnte.



2 Theoretische Grundlagen

2.1 Aufbau und Funktionsweise von organischen Leuchtdioden

Organische Leuchtdioden bestehen im Allgemeinen aus einem Trägermaterial (Substrat), zwei Elektroden, den organischen Halbleiter-Schichten sowie einer Verkapselung gegen Luft. Als Substratmaterial wird meist Floatglas verwendet, durch das auch die Auskoppplung des erzeugten Lichtes realisiert wird. Die Elektroden bestehen aus, im sichtbaren Wellenlängenbereich transparentem, Indium-Zinn-Oxid (ITO) als Anode, die eine Auskoppplung des erzeugten Lichtes durch das Substrat ermöglicht und einem reflektierendem Metall wie Aluminium oder Silber als Kathode. Zwischen den beiden Elektroden befinden sich dann die organischen Halbleiter-Schichten. Dieser einfachste schematische Aufbau ist in Abbildung 2.1 dargestellt und wird in dieser Konfiguration als *bottom* emittierende Diode bezeichnet. Neben Glas sind als Substrate aber auch andere Materialien wie

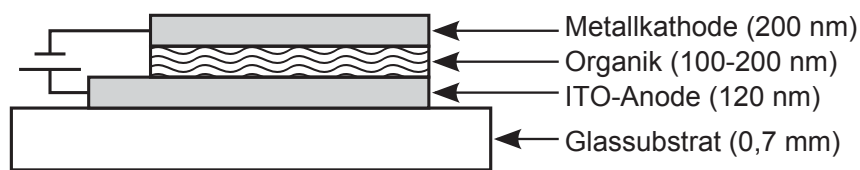


Abb. 2.1: Schematischer Aufbau einer OLED bestehend aus einem Glassubstrat, ITO-Anode, organischer Schichten und Metallkathode. Über alle Schichten wird dann ein Kavitätsglas zur Verkapselung geklebt. Die abgedichteten Schichten sind somit im Verhältnis zum Trägermaterial und der Kappe sehr dünn.

Stahlbleche oder Kunststoff-Folien möglich. Kunststoffe weisen dabei aber bisher meist Probleme mit der Verkapselung bzw. Dichtigkeit gegen Luft und ihrer Rauigkeit auf. Diese Probleme sind bei Stahlblechen und Floatglas nicht vorhanden. Für nicht-transparente Substrate erfolgt der Aufbau umgekehrt zu Floatglas und die Lichtauskopplung erfolgt durch die transparente Verkapselung. Diese Art von Bauteil wird als *top* emittierende Diode bezeichnet. Außerdem ist es möglich zwei transparente Elektroden zu nutzen und damit eine Lichtauskopplung auf beiden Seiten des Substrates zu ermöglichen. Diese Art von Dioden ist dann im ausgeschalteten Zustand sogar transparent, während Dioden mit reflektierender Rückelektrode meist silbrig aussehen. Da für jeden Dioden-Typ immer zwei Elektroden benötigt werden, wird in Mehrschichtaufbauten immer nur die Anzahl der organischen Schichten gezählt.

Als organische Materialien versteht man im allgemeinen Kohlenwasserstoffverbindungen, die nur durch schwache Van-der-Waals-Kräfte verbunden sind. Da diese Materialien amorph oder teilkristallin sind, ist eine Beschreibung über das Bändermodell, wie bei kovalent gebundenen anorganischen Halbleitern, nicht möglich. Da die Ladungsträger auf

den Molekülen lokalisiert sind und immer den energetisch günstigsten Platz einnehmen, bilden sich für die p_z -Orbitale der aromatischen Kohlenstoff-Doppelbindungen, bindende energetisch tief liegende doppelt besetzte Molekülorbitale und antibindende energetisch höher liegende unbesetzte Molekülorbitale. Das höchste besetzte Orbital wird dabei als HOMO (engl. *highest occupied molecular orbital*) und das tiefste unbesetzte Orbital als LUMO (engl. *lowest unoccupied molecular orbital*) bezeichnet. Die organischen Halbleiter selbst teilen sich hierbei in die zwei Stoffklassen der Polymere und kleinen Moleküle (engl. *small molecules*) auf.

Polymere können aus der Lösung über Aufschleudern (engl. *spin-coating*) oder Drucken abgeschieden werden. Hierbei handelt es sich um potentiell schnelle und kostengünstige Verfahren. Aufgrund ihrer Struktur und damit verbundenen hohen Molmasse können Polymere aber praktisch nicht aufgereinigt werden, sodass bei der Synthese bereits Verunreinigungen zu vermeiden sind. Verunreinigungen haben einen negativen Einfluss auf die Effizienz und limitieren die Lebensdauer von organischen Leuchtdioden sehr stark. Außerdem bieten Polymere nur begrenzte Möglichkeiten bei Vielschichtsystemen aufgrund der möglichen Wiederauflösung von bereits abgeschiedenen Schichten durch die Lösungsmittel der nachfolgenden Schichten. Durch die günstige Wahl von Lösungsmitteln und der Nutzung von ausgewählten Polymeren, die durch UV Bestrahlung photovernetzbar und damit praktisch unlösbar werden, sind grundsätzlich aber auch viele Schichten übereinander aus Lösung abscheidbar. Als Kathode ist dann ein Druckschritt wie z.B. mit Leitsilber möglich. In den meisten Fällen wird aber ein Vakuumschritt für die Abscheidung der Topielektrode aus Aluminium oder Silber genutzt.

Kleine Moleküle werden in aller Regel im Hochvakuum durch thermisches Verdampfen abgeschieden. Dadurch wird die Anzahl der abscheidbaren Schichten durch den Aufbau des Verdampfers, nicht aber aufgrund von Materialeigenschaften, begrenzt. Die Aufreinigung von kleinen Molekülen ist sehr einfach und effektiv zum Beispiel mittels Zonensublimation oder Umkristallisation möglich. Da die Abscheidung im Hochvakuum oftmals als aufwendig und teuer beschrieben wird, wurde es mittlerweile auch realisiert kleine Moleküle in Lösung zu bringen und damit zum Beispiel mittels Aufschleudern zu prozessieren. Das Lösemittelproblem ist auch in diesen Fall vorhanden, aber durch die Lösung von kleinen Molekülen kann die einfachere Prozessierung auch auf kleine Moleküle übertragen werden. Ziel dieser Hybridlösung ist es die Prozesszeit im Hochvakuum zu reduzieren, indem die erste meist relativ dicke Lochtransportschicht durch einen schnellen Lösungsprozessschritt hergestellt wird. Diese Methode der Herstellung wird in dieser Arbeit nicht weiter verfolgt. Eine Grunduntersuchung zur Möglichkeit dieser Prozessierung wird aber in Abschnitt 5.2.3 durchgeführt und erläutert.

Der einfachste Diodenaufbau besteht aus einem Zweischichtsystem mit einer Lochtransportschicht und einer kombinierten Elektronen- und Emitterschicht. Die physikalischen Prozesse innerhalb einer OLED sind anhand eines solchen Zweischichtaufbaus in Abbildung 2.2 schematisch dargestellt und lassen sich durch vier Schritte beschreiben:

1. Injektion der Ladungsträger aus den beiden Elektroden
2. Transport der Ladungsträger zur Emitterschicht
3. Bildung und Diffusion von Exzitonen (Elektronen-Loch-Paaren)
4. Strahlender Zerfall der Exzitonen zu Photonen

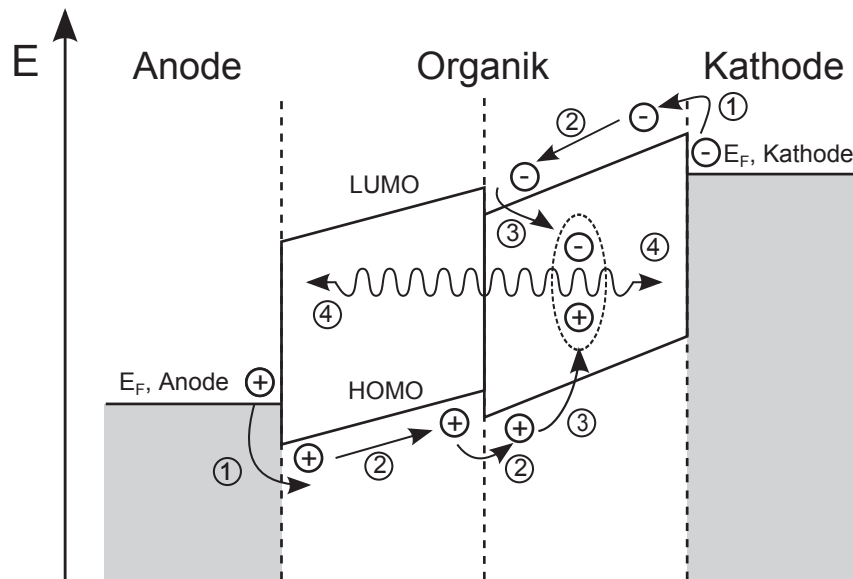


Abb. 2.2: Energiediagramm einer Zweischicht OLED mit Darstellung der internen physikalischen Prozesse: ① Injektion von Ladungsträgern aus den Elektroden, ② Transport der Ladungsträger, ③ Bildung und Diffusion von Exzitonen und ④ strahlender Zerfall der Exzitonen zu Photonen mit anschließender Auskopplung der Photonen durch die transparente Elektrode.

Ein solches Zweischichtsystem wurde von Tang und van Slyke [5] erstmals gezeigt, um effiziente Dioden herzustellen. Dieses einfache System ergibt aber aufgrund des einzelnen Emitters nur eine monochromatische OLED. Daher bestehen Vielschichtsysteme zur Herstellung von weißen OLEDs aus bis zu drei Emittlern plus Funktionsschichten, um für Löcher und Elektronen die Injektion (HIL, EIL), den Transport (HTL, ETL) und das Blocken (HBL, EBL) zu gewährleisten und damit effiziente Bauteile zu erzeugen.

2.2 Injektion und Transport von Ladungsträgern

Aufgrund der geringen intrinsischen Ladungsträgerdichte von organischen Halbleitern ist es erforderlich eine effiziente Injektion von Ladungsträgern aus den Elektroden zu erreichen. Eine thermische Anregung findet aufgrund des großen HOMO-LUMO Abstandes von $E_G \approx 2\text{--}3\text{ eV}$ kaum statt.

In Abbildung 2.3 sind die Energieschemata einer organischen Schicht zwischen zwei Elektroden mit unterschiedlicher Austrittsarbeit vor (①) und nach (②) der Kontaktierung dargestellt. Durch die Kontaktierung wird eine Kontaktspannung im Material aufgebaut, die etwa der Differenz der Austrittsarbeit $U_{bi} \approx \Phi_A - \Phi_K$ der beiden Elektroden entspricht. Durch Anlegen einer externen Spannung bis zum Flachbandfall $U = U_{bi}$ (③) werden zunächst keine Ladungsträger injiziert und der Stromfluss erfolgt nur über die intrinsischen Ladungsträger. Für diesen Fall gilt das Ohm'sche Gesetz gemäß Formel 2.1 für den Zusammenhang zwischen der Stromdichte und des elektrischen Feldes:

$$J = \sigma \cdot E = \mu \cdot e_0 \cdot n_0 \cdot \frac{U}{d} \quad (2.1)$$

Wird die eingebaute Spannung U_{bi} überschritten (siehe Abb. 2.3 ④), so kommt es zu einer Injektion von Ladungsträgern aus der Anode (Löcher) in das HOMO und aus der Kathode (Elektronen) in das LUMO der organischen Schicht. Dies äußert sich im Allgemeinen durch einen starken Anstieg des Stromes in der Strom-Spannungskennlinie und bei Leuchtdioden beginnt in diesem Fall die Lumineszenz. Da neben der Ladungsträgerdichte auch die Beweglichkeit μ von Ladungsträgern in organischen Materialien meist sehr gering ist [6], ergibt sich auch eine geringe elektrische Leitfähigkeit σ wodurch die injizierten Ladungsträger nicht unbegrenzt transportiert werden können.

$$\sigma = \mu \cdot e_0 \cdot n_0 \quad (2.2)$$

Erfolgt die Injektion von Überschussladungsträgern schneller als der Transport der Ladungsträger durch die Schicht, ist also die dielektrische Relaxationszeit größer als die Transitzeit, so kommt es zur Ausbildung einer Raumladungszone im Grenzbereich zur jeweiligen Elektrode. Dies wiederum verhindert eine weitere Injektion von Ladungsträgern aus dieser Elektrode. Diese Limitierung des Stromflusses wird als SCLC (engl. *space charge limited current*) bezeichnet und kann für den Fall, dass keine Fallenzustände (engl. *traps*) vorhanden sind, nach [7] mit Gleichung 2.3 (Mott-Gurney-Gesetz) beschrieben werden:

$$J = \frac{9}{8} \cdot \mu \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \frac{U^2}{d^3} \quad (2.3)$$

Für die Annahme von exponentiell verteilten Fallenzuständen im Randgebiet der Zustandsdichte ergibt sich nach [8] eine Proportionalität der Stromdichte zu einer höheren Potenz der Spannung gemäß $J \sim \frac{U^{m+1}}{d^{2m+1}}$ mit $m \geq 1$.

Wie in Abbildung 2.3 ④ angedeutet, existiert, neben der eingebauten Kontaktspannung, an beiden Elektroden jeweils eine Injektionsbarriere Φ_B , die von den Löchern in das HOMO bzw. Elektronen in das LUMO zusätzlich überwunden werden muss. Die Überwindung dieser Energiebarriere kann durch thermische Anregung (thermionische Anregung), hindurchtunneln (Feldemission) oder einer Kombination (thermionischer Feldemission) daraus erfolgen. Prinzipiell aber sollte die Injektionsbarriere möglichst gering sein, um eine gute Injektion zu ermöglichen. Entscheidend ist daher gerade die Wahl der Elektrodenmaterialien mit vorteilhaften Austrittsarbeiten, die möglichst nahe am HOMO/LUMO-Level der Organik liegen sollten.

Als Anode wird daher standardmäßig Indium dotiertes Zinn-Oxid (ITO = engl. *indium tin oxid*) verwendet, welches neben seiner bereits erwähnten Transparenz im sichtbaren Wellenlängenbereich, auch ein für das HOMO der Organik günstiges Fermi-Level von $E_{F,ITO} \approx -4.7 - -5.0$ eV besitzt. Zusätzlich kann die Austrittsarbeit durch ein Sauerstoff-Plasma oder UV-Ozon Behandlung noch weiter gesenkt werden, um die Injektionsbarriere zu verringern [10].

Für die Kathode kann entweder ein Metall mit niedriger Austrittsarbeit wie Barium ($E_F = -2.7$ eV) oder Calcium ($E_F = -2.9$ eV) genutzt werden, oder aber es wird eine Kombination aus einer dünnen (0.5–3 nm) Salz-Schicht (z.B. LiF [11], CsF [12]) mit einer Aluminium- oder Silberschicht genutzt, um eine gute Elektroneninjektion zu erzielen.

Alternativ können die an die Elektroden grenzenden Transportschichten auch dotiert werden, um die Ladungsträgerdichte und damit vor allem die Leitfähigkeit der Transportschicht zu erhöhen. Dies ermöglicht eine effiziente Injektion in die Transportschicht und

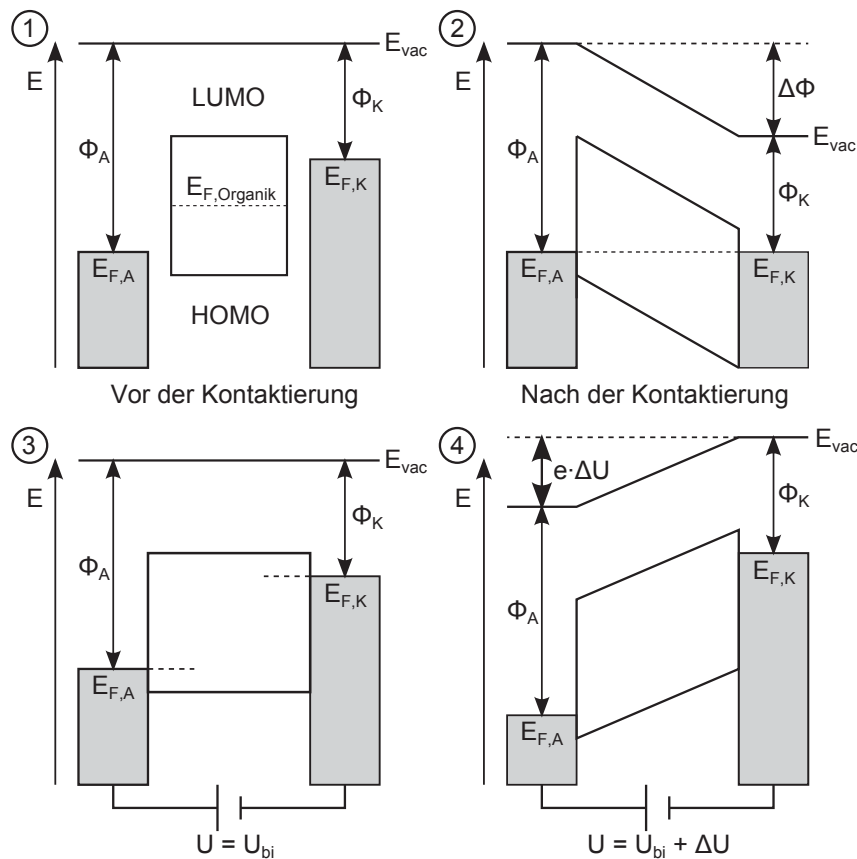


Abb. 2.3: Vereinfachte Darstellung eines Halbleiters zwischen zwei Elektroden mit unterschiedlichem Fermi-Level (Φ_A, Φ_K): ① ohne Kontakt, ② Kontakt aber ohne angelegte Spannung, ③ angelegte Spannung im Flachbandabfall $U = U_{bi}$ und ④ angelegte Spannung $U > U_{bi}$ im Betrieb (nach [9]).

einen dann folgenden möglichst verlustfreien Transport der Ladungsträger zur Emissionsschicht. Die Lochtransportschichten werden dabei mit geeigneten Akzeptoren und die Elektronentransportschichten mit geeigneten Donoren dotiert. Mit einer solchen Dotierung ist es dann möglich hocheffiziente Dioden [13–15] mit geringen Betriebsspannungen herzustellen. Da die Untersuchung von Dotierstoffen den Kern dieser Arbeit darstellt, wird die Dotierung von Transportschichten im nächsten Abschnitt separat näher behandelt.

Der Ladungsträgertransport zwischen den Molekülen kann als Hüpfen (engl. *hopping*) der Ladungsträger zwischen den lokalisierten Zuständen der Moleküle verstanden werden [16]. Chemisch gesehen, handelt es sich dabei um eine ständige Bildung von Radikalanionen und -kationen durch eine Reihe von Redox-Reaktionen. Der Transport hängt somit also von der Struktur der Moleküle und deren Anordnung innerhalb der organischen Schicht (Morphologie) ab. Unter der Annahme einer guten Ladungsträgerinjektion in die Organik ist der entscheidende Faktor somit die elektrische Mobilität μ zur Beschreibung des Ladungsträgertransports. Die Mobilität ist definiert als Quotient aus der Driftgeschwindigkeit der Ladungsträger und dem angelegten elektrischen Feld. Die allgemein gültige Formel (2.4) für die feldabhängige Mobilität (auch Beweglichkeit) wurde erstmals empirisch an PVK (poly-*n*-vinylcarbazole) ermittelt [17]:

$$\mu = \mu_0 \cdot e^{\gamma \cdot \sqrt{E}} \quad (2.4)$$

Hierbei entsprechen μ_0 der Beweglichkeit ohne elektrisches Feld und γ dem Feldüberhöhungsfaktor. Typische Mobilitäten in organischen Halbleitern liegen im Bereich von $10^{-8} - 10^{-2} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$, wobei die Elektronenmobilitäten generell niedriger sind als die Lochmobilitäten [6]. Die Mobilitäten in organischen Halbleitern sind dabei im Vergleich zu anorganischen Halbleitern wie Silizium oder Germanium ($\geq 10^3 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$) sehr sehr klein.

2.3 Dotierung von Transportschichten

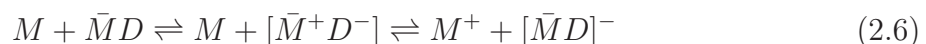
Die elektrische Bandlücke von anorganischen Halbleitern ist als Abstand von Valenzband und Leitungsband definiert. Analog dazu wird die Bandlücke in organischen Halbleitern als Abstand vom HOMO- zum LUMO-Energieniveau bezeichnet. Organische Halbleiter besitzen aufgrund ihrer relativ großen Bandlücke von $E_G \approx 2-3 \text{ eV}$ im Vergleich zu anorganischen Halbleitern (z.B. $E_{G,\text{Silizium}} = 1.12 \text{ eV}$) eine nur sehr geringe intrinsische Ladungsträgerdichte. In organischen Halbleitern kann damit unter den Annahmen von einer Zustandsdichte von $N = 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ und einem Fermi-niveau in der Mitte der Bandlücke $E_F = \frac{E_G}{2}$, die intrinsische Ladungsträgerdichte mit Gleichung 2.5 auf 10 cm^{-3} abgeschätzt werden.

$$n_i = N \cdot e^{-\frac{E_F}{k_b T}} \quad (2.5)$$

Aufgrund von nicht vollständig vermeidbaren Verunreinigungen bei der Herstellung liegt die tatsächliche Ladungsträgerdichte aber mit 10^7 cm^{-3} bis 10^{10} cm^{-3} deutlich höher und erreicht damit Größenordnungen die auch für anorganische Halbleiter üblich sind.

Die Dotierung von anorganischen Halbleitern erfolgt durch die Einbringung von Fremdatomen, die mehr (n-Dotierung) oder weniger (p-Dotierung) Elektronen auf der äußeren Schale (Valenzelektronen) besitzen als das Halbleitermaterial selber. Es erfolgt hierbei ein Austausch von Atomen des Matrixmaterials mit Atomen des Dotierstoffes. So wird zur p-Dotierung von Silizium beispielsweise Bor eingesetzt, da es ein Elektron weniger auf der äußeren Schale besitzt und somit ein zusätzliches Loch im Halbleiter generiert. Bei den Dotierstoffen wird hierbei zwischen Akzeptoren (p-Dotierung) und Donoren (n-Dotierung) unterschieden. Hierbei werden üblicherweise Konzentrationen im ppb (*parts per billion*) bis ppm (*parts per million*) Bereich genutzt, um die elektrischen Eigenschaften zu verändern.

Eine Dotierung organischer Halbleiter durch einfachen Austausch von Atomen funktioniert aufgrund der organischen Strukturen aber nicht. Zusätzlich bewegen sich die üblichen Dotierstoffkonzentrationen bei organischen Halbleitern bis in den zweistelligen Prozentbereich, was meist nicht nur die elektrischen sondern z.B. auch optischen Eigenschaften des Halbleiters verändert. Die Dotierung erfolgt im Prinzip ebenfalls durch das Einbringen von Akzeptoren und Donoren. Deren Eigenschaften und die damit verbundenen Dotiermechanismen sind aber grundsätzlich anders als bei anorganischen Halbleitern. Die eingebrachten Akzeptoren und Donoren bringen nicht direkt ein zusätzliches Loch oder Elektron mit, sondern gehen mit dem organischen Halbleitermaterial eine Verbindung ein. Sie binden dadurch ein Loch oder Elektron des Halbleitermaterials, um auf dem Halbleiter selber eine zusätzliche Ladung zu generieren. Formal entsteht dabei für die p-Dotierung eine reversible Reaktion mit folgendem Formalismus:



Hierbei stellt M ein Matrixmolekül und \bar{M} ein Matrixmolekül in der Nähe eines Dotierstoffmoleküls D dar. Es entsteht also zunächst ein Komplex aus Matrix und Dotierstoff mit unterschiedlichen Partiaalladungen auf den einzelnen Molekülen. Sollte die Coulomb-Wechselwirkung zu klein werden, kann die positive Ladung als freier Ladungsträger auf ein benachbartes Matrixmolekül übergehen und, von dort wie beschrieben, durch Hopping weiter transportiert werden. Für eine gute p-Dotierung ist also eine hohe Akzeptorstärke nötig, sodass im Idealfall alle Dotierstoffmoleküle N_A ein Matrixmolekül ionisieren. Für diesen Idealfall ergibt sich die Anzahl der freien Ladungsträger n_0 aus der Summe der intrinsisch bereits vorhandenen Ladungsträger n_i und der Anzahl eingebrachter Dotierstoffmoleküle: $n_0 = n_i + N_A$

Neben der Erhöhung der Ladungsträgerdichte erfolgt durch die Dotierung aber auch eine Änderung der Mobilität der Ladungsträger. Meist wird dabei die vorhandene Mobilität gesenkt[18], was sich negativ auf die Leitfähigkeit auswirkt. Da der Anstieg der Ladungsträgerdichte aber bei einer starken Dotierung im Allgemeinen größer ist als die Reduzierung der Mobilität, ergibt sich nach Gleichung 2.2 insgesamt eine Erhöhung der Leitfähigkeit. Undotierte organische Halbleiter besitzen üblicherweise Leitfähigkeiten im Bereich von 10^{-15} bis 10^{-8} S/cm [19–22]. Dieser große Bereich erklärt sich zum einen durch die sehr unterschiedlichen Materialien und zum anderen durch die oftmals noch vorhandenen Verunreinigungen, die in sich schon eine Art von Dotierung darstellen. Für die Dotierung von Transportschichten ist es nicht erforderlich Leitfähigkeiten von Metallen zu erreichen, die bei $>10^6$ S/cm liegen. Es reichen bereits Erhöhungen um einige Größenordnungen auf 10^{-8} bis 10^{-5} S/cm aus, um die Widerstandsverluste sowie die Injektionsbarrieren der Transportschichten so weit zu verringern, dass diese keinen elektrischen Einfluss mehr auf das Bauteil haben. Die an die Transportschichten angrenzenden organischen Emissionsschichten besitzen ebenfalls niedrige Leitfähigkeiten, sodass der Transport an den Grenzflächen ohnehin verringert wird, auch um eine Rekombinationswahrscheinlichkeit zu erhöhen. Die Transportschichten dienen damit im Idealfall vor allem als verlustfreies Ladungsträgerreservoir für die Emissionsschichten.

Die Ladungsträgerübergänge aus der Formel 2.6 sind in Abbildung 2.4 in einem Modell schematisch für p- und n-Dotierung dargestellt. Dieses Modell basiert auf Ladungsträgerübergängen zwischen den jeweiligen Energieniveaus der Materialien. Bei der p-Dotierung sollte das LUMO des Dotierstoffes unterhalb dem HOMO des Halbleitermaterials liegen, sodass ein Elektronenübergang vom besetzten HOMO des Matrixmaterials auf das unbesetzte LUMO des Dotierstoffes erfolgt und damit auf dem HOMO des Halbleiters formal ein Loch erzeugt wird. Die n-Dotierung erfolgt analog über das HOMO des Dotierstoffes und das LUMO des Matrixmaterials zur Erzeugung eines zusätzlichen Elektrons wie in Abbildung 2.4 dargestellt.

Die Dotierung der Transportschichten einer OLED verändert dabei die Eigenschaften der organischen Transportschicht selber, aber auch das gesamte OLED-Bauteil. Durch die Erhöhung der Leitfähigkeit fällt über den Transportschichten eine kleinere oder im Idealfall keine Spannung ab. Diese Spannungsreduzierung ist gerade bei großflächigen Bauteilen von Vorteil, da dort besonders Lochtransportschichten mit größeren Dicken bevorzugt werden, um mögliche Partikel auf der aktiven Fläche zu überdecken. Eine Abdeckung von Partikeln ist erforderlich, da diese sonst zu Inhomogenitäten in der Leuchtdichte und im Extremfall zum Totalausfall des Bauteils führen können. Weiterhin sind variable