Herstellung, Optimierung und numerische Simulation von Polymer-Leuchtdioden mit Natriumstearat als Elektroneninjektor

Von der Fakultät für Elektrotechnik
der Helmut-Schmidt-Universität / Universität der Bundeswehr Hamburg
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs
genehmigte

DISSERTATION

vorgelegt von

Henning Siemund

aus Bad Segeberg

Hamburg 2018

1. Gutachter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Holger Göbel
2. Gutachter: Univ.-Prof. Dr. habil. Detlef Kip

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Dezember 2017

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen, Konstanten und Formelzeichen **v**

1 Einleitung **1**
1.1 Motivation und Zielsetzung 2
1.2 Gliederung der Arbeit 3

2 Grundlagen **5**
2.1 Aufbau und Funktionsprinzip der OLED 6
2.2 Organische Halbleiter 7
2.2.1 Konjugiertes π-Elektronensystem 7
2.2.2 Materialklassen 9
2.3 Ladungstransport in organischen Halbleitern 10
2.3.1 Hopping-Transport 10
2.3.2 Das Unordnungsmodell von Bässler 11
2.3.3 Fallenzustände 14
2.3.4 Intrinsische Leitfähigkeit organischer Halbleiter 15
2.4 Ladungsträgerinjektion 16
2.4.1 Injektionsmechanismen 17
2.4.2 Alternative Kathodenkonzepte 19
2.5 Rekombination und Exzitonenbildung 22
2.6 Diffusion und Zerfall von Exzitonen 24
2.7 Effizienzbetrachtungen 27

3 Polymer-OLEDs mit Natriumstearat als Elektroneninjektor **31**
3.1 Einführung und Zielsetzung 31
3.2 Probenherstellung und verwendete Materialien 32

3.2.1 Substrat und Anode 32
3.2.2 Lochinjektor 34
3.2.3 Lichtemitter 35
3.2.4 Elektroneninjektor 37
3.2.5 Kathode 38
3.3 Probencharakterisierung 39
3.3.1 Elektro-optische Charakterisierung 39
3.3.2 Lebensdauermessung 39
3.4 Messergebnisse 39
3.4.1 Optimale Schichtdicke des Elektroneninjektors 39
3.4.2 Vergleich mit Referenzbauteil ohne Elektroneninjektor . . 40
3.5 Maßnahmen zur Verlängerung der Lebensdauer 46

4 Numerische Simulation von OLEDs mit isolierendem Elektroneninjektor 51
4.1 Einführung 51
4.2 Simulation mit kommerziellen Simulatoren 52
4.2.1 Simulation mit SimOLED 52
4.2.1.1 Modifizierte Bauteilstruktur und Energieniveau-Diagramm 52
4.2.1.2 Physikalische Modelle und Modellparameter . . 53
4.2.1.3 Simulationsergebnisse 54
4.2.2 Simulation mit ATLAS 56
4.2.2.1 Bauteilstruktur und Energieniveau-Diagramm . 56
4.2.2.2 Physikalische Modelle und Modellparameter . . 57
4.2.2.3 Simulationsergebnisse 57
4.3 Simulationsmodell 59
4.3.1 Ladungstransport und Rekombination 59
4.3.1.1 Zentrales Differentialgleichungssystem 59
4.3.1.2 Rekombinationsmodell 61
4.3.1.3 Beweglichkeitsmodell 61
4.3.1.4 Gültigkeit von Boltzmann-Statistik und Einstein-Beziehung 62
4.3.1.5 Berücksichtigung von Fallenzuständen 62
4.3.2 Simulationsgebiet und Randbedingungen 63
4.3.2.1 Anodenkontakt 64
4.3.2.2 Kathodenkontakt 65

4.3.2.3 Halbleiter-Isolator-Übergang 66
4.3.3 Exzitonen und Lichtemission 67
4.3.3.1 Kontinuitätsgleichung für Singulett-Exzitonen . 67
4.3.3.2 Exzitonen-Auslöschungsprozesse und Randbedingungen 68
4.3.3.3 Berechnung der Lichtemission 69
4.3.4 Modellparameter 71
4.3.4.1 Tunnel- und Beweglichkeitsparameter 71
4.3.4.2 Austrittsarbeit der Aluminium-Kathode 72
4.3.4.3 Zustandsdichten 73
4.3.4.4 Optische Parameter 73
4.3.5 Numerische Lösungsmethoden 73
4.4 Simulationsergebnisse 74
4.4.1 OLED mit Natriumstearat als Elektroneninjektor 74
4.4.2 OLED mit Natriumchlorid als Elektroneninjektor 78

5 Zusammenfassung und Ausblick 81

A Herleitungen und Berechnungen 85
A.1 Oberflächenpotenzial am Schottky-Kontakt 85
A.2 Photometrisches Strahlungsäquivalent für Ph-PPV 86

B Modellparameter 89
B.1 OLED mit Natriumstearat als Elektroneninjektor 89
B.2 OLED mit Natriumchlorid als Elektroneninjektor 90
B.3 ATLAS-Parameter 92
B.4 SimOLED-Parameter (Thermionische Injektion) 93
B.5 SimOLED-Parameter (Tunnelinjektion) 97

Literaturverzeichnis 101

Danksagung 121

Lebenslauf 123

Publikationsliste 125

Abkürzungen, Konstanten und Formelzeichen

Abkürzungen

Ag	Silber
Al	Aluminium
Alq_3	Aluminum-tris (8-hydroxychinolin)
Ba	Barium
C	Kohlenstoff
Ca	Calcium
CIE	Commission Internationale de l'Éclairage, Internationale Beleuchtungskommission
CsF	Cäsiumfluorid
EGDM	Extended Gaussian Disorder Model
EQE	Externe Quanteneffizienz
FN	Fowler-Nordheim
GDM	Gaussian Disorder Model
H	Wasserstoff
HOMO	Highest occupied molecular orbital, höchstes besetztes Molekülorbital
IQE	Interne Quanteneffizienz

ITO	Indium tin oxide, Indiumzinnoxid
LiF	Lithiumfluorid
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital, niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
MLA	Mikrolinsen-Array
NaCl	Natriumchlorid
NaSt	Natriumstearat
OLED	Organic light-emitting diode, organische Leuchtdiode
PEDOT	Poly(3,4-Ethylendioxythiophen)
Ph-PPV	Phenylsubstituiertes Poly(p-phenylen-vinylen)
PPV	Poly(p-phenylen-vinylen)
PSS	Poly(Styrolsulfonat)
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVDF	Polyvinylidenfluorid
RS	Richardson-Schottky
sr	Steradiant
SRH	Shockley–Read–Hall
ZnO	Zinkoxid

Konstanten

ε_0	Dielektrizitätszahl des Vakuums	$8{,}854 \times 10^{-12}\,\mathrm{A\,s\,V^{-1}\,m^{-1}}$
c	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	$2{,}998 \times 10^{8}\,\mathrm{m\,s^{-1}}$
h	Planck'sches Wirkungsquantum	$6{,}626 \times 10^{-34}\,\mathrm{J\,s}$
k	Boltzmann-Konstante	$1{,}38 \times 10^{-23}\,\mathrm{J\,K^{-1}}$
K_m	Maximalwert des photometrischen Strahlungsäquivalents bei Tagessehen	$683\,\mathrm{lm\,W^{-1}}$
q	Elementarladung	$1{,}6 \times 10^{-19}\,\mathrm{A\,s}$

Formelzeichen (Einheiten in eckigen Klammern)

α	Koeffizient im Fowler-Nordheim (FN)-Modell	$[\mathrm{eV}^{-1/2}\,\mathrm{m}^{-1}]$
β	Koeffizient im Richardson-Schottky (RS)-Modell	$[\mathrm{eV}\,\mathrm{m}^{1/2}\,\mathrm{V}^{-1/2}]$
χ	Elektronenaffinität	[eV]
η_c	Stromeffizienz	$[\mathrm{cd}\,\mathrm{A}^{-1}]$
η_{ext}	Externe Quanteneffizienz	[1]
η_{int}	Interne Quanteneffizienz	[1]
η_{out}	Auskoppeleffizienz	[1]
η_{PL}	Photolumineszenz-Quanteneffizienz	[1]
η_{rad}	Strahlungseffizienz	[1]
$\eta_{S/T}$	Exzitonenbildungseffizienz	[1]
η_v	Lichtausbeute	$[\mathrm{lm}\,\mathrm{W}^{-1}]$
γ	Ladungsträger-Gleichgewichtsfaktor	[1]
κ_i	Intrinsische Leitfähigkeit	$[\mathrm{A}\,\mathrm{V}^{-1}\,\mathrm{m}^{-1}]$
λ	Wellenlänge	[m]
λ_p	Wellenlänge des Emissionsmaximums	[m]
μ	Ladungsträgerbeweglichkeit	$[\mathrm{m}^2\,\mathrm{V}^{-1}\,\mathrm{s}^{-1}]$
$\mu_{0,\infty}$	Nullfeldbeweglichkeit eines hypothetischen, unordnungsfreien Systems im GDM	$[\mathrm{m}^2\,\mathrm{V}^{-1}\,\mathrm{s}^{-1}]$
$\mu_{0,n}$	Nullfeldbeweglichkeit der Elektronen	$[\mathrm{m}^2\,\mathrm{V}^{-1}\,\mathrm{s}^{-1}]$
$\mu_{0,p}$	Nullfeldbeweglichkeit der Löcher	$[\mathrm{m}^2\,\mathrm{V}^{-1}\,\mathrm{s}^{-1}]$
μ_n	Beweglichkeit der Elektronen	$[\mathrm{m}^2\,\mathrm{V}^{-1}\,\mathrm{s}^{-1}]$
μ_p	Beweglichkeit der Löcher	$[\mathrm{m}^2\,\mathrm{V}^{-1}\,\mathrm{s}^{-1}]$
ϕ	Austrittsarbeit	[eV]
ϕ_A	Austrittsarbeit der Anode	[eV]
$\phi_{b,n}$	Energie- bzw. Injektionsbarriere für Elektronen	[eV]
$\phi_{b,p}$	Energie- bzw. Injektionsbarriere für Löcher	[eV]
ϕ_K	Austrittsarbeit der Kathode	[eV]

Φ_v	Lichtstrom	[lm]
ψ	Elektrostatisches Potenzial	[V]
ψ_S	Oberflächenpotenzial	[V]
ρ	Ladungsdichte	$[\mathrm{A\,s\,m^{-3}}]$
Σ	Maß für die räumliche Unordnung im GDM	[1]
σ	Maß für die energetische Unordnung im GDM	[eV]
τ_S	Lebensdauer der Singulett-Exzitonen	[s]
τ_T	Lebensdauer der Triplett-Exzitonen	[s]
$\tilde{C}$	Empirische Konstante im GDM	$[\mathrm{m^{1/2}\,V^{-1/2}}]$
ε_r	Relative Dielektrizitätszahl	[1]
φ_n	Quasi-Fermipotenzial für Elektronen	[V]
φ_p	Quasi-Fermipotenzial für Löcher	[V]
A^*	Effektive Richardson-Konstante	$[\mathrm{A\,m^{-2}\,K^{-2}}]$
A_n	FN-Tunnelparameter (Elektronen)	$[\mathrm{A\,V^{-2}}]$
a_n	Schuegraf-Tunnelparameter (Elektronen)	$[\mathrm{eV\,A\,V^{-2}}]$
A_p	FN-Tunnelparameter (Löcher)	$[\mathrm{A\,V^{-2}}]$
a_p	Schuegraf-Tunnelparameter (Löcher)	$[\mathrm{eV\,A\,V^{-2}}]$
B_n	FN-Tunnelparameter (Elektronen)	$[\mathrm{V\,cm^{-1}}]$
b_n	Schuegraf-Tunnelparameter (Elektronen)	$[\mathrm{eV^{-3/2}\,V\,cm^{-1}}]$
B_p	FN-Tunnelparameter (Löcher)	$[\mathrm{V\,cm^{-1}}]$
b_p	Schuegraf-Tunnelparameter (Löcher)	$[\mathrm{eV^{-3/2}\,V\,cm^{-1}}]$
C	Netto-Dotierungsdichte	$[\mathrm{m^{-3}}]$
D_n	Diffusionskoeffizient der Elektronen	$[\mathrm{m^2\,s^{-1}}]$
D_p	Diffusionskoeffizient der Löcher	$[\mathrm{m^2\,s^{-1}}]$
D_S	Diffusionskoeffizient der Singulett-Exzitonen	$[\mathrm{m^2\,s^{-1}}]$
E	Elektrische Feldstärke	$[\mathrm{V\,m^{-1}}]$
$E_{0,n}$	Charakteristische Feldstärke für Elektronen	$[\mathrm{V\,m^{-1}}]$
$E_{0,p}$	Charakteristische Feldstärke für Löcher	$[\mathrm{V\,m^{-1}}]$

G_{ph}	Photonengenerationsrate	$[\mathrm{m^{-3}\,s^{-1}}]$
I	Strom	[A]
I_v	Lichtstärke	[cd]
J	Stromdichte	$[\mathrm{A\,m^{-2}}]$
J_{FN}	Stromdichte gemäß Fowler-Nordheim-Modell	$[\mathrm{A\,m^{-2}}]$
J_n	Elektronenstromdichte	$[\mathrm{A\,m^{-2}}]$
J_p	Löcherstromdichte	$[\mathrm{A\,m^{-2}}]$
J_{Rek}	Rekombinationsstromdichte	$[\mathrm{A\,m^{-2}}]$
J_{RS}	Stromdichte gemäß Richardson-Schottky-Modell	$[\mathrm{A\,m^{-2}}]$
$J_{T,n}$	Tunnelstromdichte der Elektronen	$[\mathrm{A\,m^{-2}}]$
$J_{T,p}$	Tunnelstromdichte der Löcher	$[\mathrm{A\,m^{-2}}]$
K	Photometrisches Strahlungsäquivalent	$[\mathrm{lm\,W^{-1}}]$
K_{ij}	Wahrscheinlichkeit für einen Sprung von Zustand i auf Zustand j im GDM	[1]
k_{ns}	Nichtstrahlende Zerfallsrate	$[\mathrm{m^{-3}\,s^{-1}}]$
k_s	Strahlende Zerfallsrate	$[\mathrm{m^{-3}\,s^{-1}}]$
L_{DS}	Diffusionslänge der Singulett-Exzitonen	[m]
L_{DT}	Diffusionslänge der Triplett-Exzitonen	[m]
L_v	Leuchtdichte	$[\mathrm{cd\,m^{-2}}]$
m^*	Effektive Ladungsträgermasse	[kg]
M_e	Spezifische Ausstrahlung	$[\mathrm{W\,m^{-2}}]$
M_v	Spezifische Lichtausstrahlung	$[\mathrm{lm\,m^{-2}}]$
n	Elektronendichte	$[\mathrm{m^{-3}}]$
N_A	Akzeptordichte	$[\mathrm{m^{-3}}]$
N_D	Donatordichte	$[\mathrm{m^{-3}}]$
N_{HOMO}	Zustandsdichte im HOMO	$[\mathrm{m^{-3}}]$
n_i	Eigenleitungsträgerdichte (Intrinsicdichte)	$[\mathrm{m^{-3}}]$
n_{Luft}	Brechungsindex von Luft	[1]

N_{LUMO}	Zustandsdichte im LUMO	$[\mathrm{m}^{-3}]$
n_{org}	Brechungsindex des organischen Materials	[1]
P	Elektrische Leistung	[W]
p	Löcherdichte	$[\mathrm{m}^{-3}]$
R	Rekombinationsrate (netto)	$[\mathrm{m}^{-3}\,\mathrm{s}^{-1}]$
r_c	Coulomb-Einfangradius	[m]
r_{exz}	Exzitonenradius	[m]
R_L	Langevin-Rekombinationsrate (netto)	$[\mathrm{m}^{-3}\,\mathrm{s}^{-1}]$
S	Singulett-Exzitonendichte	$[\mathrm{m}^{-3}]$
T	Temperatur	[K]
t	Zeit	[s]
T_{50}	Halbwertszeit	[s]
U	Spannung	[V]
U_A	Anodenspannung	[V]
U_{iso}	Spannung über dem isolierenden Elektroneninjektor	[V]
U_K	Kathodenspannung	[V]
$V(\lambda)$	Spektrale Hellempfindlichkeitskurve des menschlichen Auges	[1]
v_0	Attempt-to-escape-Frequenz im GDM	$[\mathrm{s}^{-1}]$
v_{ij}	Sprungrate für das Springen von Zustand i auf Zustand j im GDM	$[\mathrm{s}^{-1}]$
W	Energie	[eV]
W_b	Exzitonen-Bindungsenergie	[eV]
$W_{F,A}$	Ferminiveau der Anode	[eV]
$W_{F,K}$	Ferminiveau der Kathode	[eV]
W_G	Energielücke (LUMO-HOMO-Abstand)	[eV]
W_{HOMO}	Energieniveau des HOMO	[eV]
W_i	Intrinsicniveau	[eV]

W_{LUMO}	Energieniveau des LUMO	[eV]
W_{ph}	Energie eines Photons	[eV]
W_{Vac}	Vakuumniveau	[eV]
x	Ortskoordinate	[m]

Kapitel 1

Einleitung

Die Elektrolumineszenz[1] in organischen Materialien wurde erstmals im Jahr 1953 von Bernanose et al. [1] beobachtet, doch bemerkenswerterweise wurde diese Entdeckung zunächst nicht weiter verfolgt [2]. Erst ein Jahrzehnt später, im Jahr 1963, präsentierten Pope et al. [3] die Resultate ihrer Untersuchungen zur Elektrolumineszenz in kristallinem Anthrazen. Weil jedoch eine Spannung von über 400 V erforderlich war, um das Leuchten mit dem bloßen Auge wahrnehmen zu können, schien auch in diesem Fall eine kommerzielle Nutzung nicht absehbar zu sein. Der Durchbruch in der Erforschung der organischen Leuchtdiode (OLED) gelang 24 Jahre später, als Tang und Van Slyke [4] im Jahr 1987 die erste effiziente OLED auf Basis von amorphen, niedermolekularen Verbindungen vorstellten, die mit weniger als 10 V betrieben werden musste, um eine Leuchtdichte von über 1000 $\mathrm{cd\,m^{-2}}$ zu erzeugen. Damit zeigte sich erstmals das immense Potenzial der OLED-Technologie, die seitdem einen rasanten Entwicklungsprozess durchlaufen hat. Einen weiteren Wendepunkt in der OLED-Forschung stellte die Arbeit von Burroughes et al. [5] aus dem Jahr 1990 dar, in welcher von einer auf dem leitfähigen Polymer Poly(p-phenylen-vinylen) (PPV) basierenden OLED berichtet wurde. Dadurch eröffnete sich die Möglichkeit, die positiven Eigenschaften von Kunststoffen, insbesondere die mechanische Festigkeit bei gleichzeitiger Biegsamkeit [2] sowie einfache Synthese- und Verarbeitungsverfahren, für die Herstellung von preisgünstigen, großflächigen und flexiblen Displays zu nutzen.

Aufgrund der kontinuierlichen Verbesserung der OLEDs in den letzen Jahrzehnten, insbesondere bezüglich ihrer Effizienz und Lebensdauer [6–9], hat die

[1] Eine Erklärung des Begriffs 'Elektrolumineszenz' erfolgt in Kap.2

OLED-Technologie inzwischen Einzug in den Massenmarkt für Anzeigen und Bildschirme erhalten. Lediglich im Beleuchtungssektor stellt die bei sehr hohen Leuchtdichten auftretende, kurze Lebensdauer der Bauteile noch immer ein Problem dar [10] und ist daher Gegenstand aktueller Forschung [11, 12].

Gegenüber herkömmlichen Flüssigkristall-Bildschirmen (engl. liquid crystal displays, LCDs) bieten OLED-Displays mehrere Vorteile: OLEDs sind selbstleuchtend, d.h. die bei LCDs benötigte Hintergrundbeleuchtung entfällt. Dadurch wird der Betrieb energieeffizienter, die Bildgebung kontrastreicher und die Farbgebung brillanter [13]. Weiterhin weisen OLEDs eine nahezu Lambert'sche Abstrahlcharakteristik auf, d.h. der Leuchteindruck ist quasi unabhängig vom Betrachtungswinkel. Überdies lässt sich die Farbe des emittierten Lichts durch gezielte Modifikationen der Molekülstruktur variieren, so dass OLEDs in nahezu allen Farben möglich sind [13]. Die organische Elektronik bietet zudem den Vorteil geringer Herstellungskosten, wodurch sie für die Verwendung in der Einweg- bzw. Wegwerfelektronik interessant wird (z.B. RFID[2]-Etiketten als elektronische Preisschilder auf Einwegverpackungen).

1.1 Motivation und Zielsetzung

Mit dem Einzug der OLED-Technologie in den Massenmarkt und vor dem Hintergrund immer kürzer werdender Lebenszyklen elektronischer Geräte, gewinnt die Umweltverträglichkeit der zur Geräteherstellung verwendeten Materialien zunehmend an Bedeutung. Derzeit wird das giftige und anorganische Alkalisalz Lithiumfluorid (LiF) quasi standardmäßig zur effektiven Elektroneninjektion in OLEDs eingesetzt [14–19]. Aufgrund seiner akuten Toxizität [20] soll dieser Stoff im Labor für Elektronik der Helmut-Schmidt-Universität in Hamburg jedoch nicht verwendet und statt dessen durch das ungiftige und organische Salz Natriumstearat (NaSt) ersetzt werden. Ein Ziel dieser Arbeit ist es daher, OLEDs mit NaSt als Elektroneninjektor herzustellen, den Herstellungsprozess und die Bauteile zu optimieren, um schließlich anhand der gewonnenen Resultate die Eignung von NaSt als Elektroneninjektor beurteilen zu können. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist es, ein numerisches Simulationsmodell für die mit NaSt hergestellten OLEDs zu entwerfen, um den Optimierungsprozess mit Hilfe von Bauteilsimulationen zu unterstützen.

[2] RFID steht für radio-frequency identification, d.h. Identifizierung mittels elektromagnetischer Wellen.

1.2 Gliederung der Arbeit

Die vorliegende Arbeit ist in fünf Kapitel gegliedert. Nach einer Einleitung in Kapitel 1 werden in Kapitel 2 die theoretischen Grundlagen erläutert, welche für das Verständnis dieser Arbeit notwendig sind. Kapitel 3 befasst sich mit der Herstellung und der Optimierung von Polymer-OLEDs mit NaSt als alternativem Elektroneninjektor. In Kapitel 4 wird das numerische Simulationsmodell vorgestellt, das im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde und das maßgeblich zur Verbesserung der hergestellten OLEDs beigetragen hat. Kapitel 5 bildet den Abschluss mit einer Zusammenfassung sowie einem Ausblick auf offene Fragestellungen.

Kapitel 2

Grundlagen

Das Ziel dieses Kapitels ist es, Grundkenntnisse über die Funktionsweise von OLEDs zu vermitteln, die für das Verständnis der vorliegenden Arbeit notwendig sind. Der erste Abschnitt (2.1) in diesem Kapitel befasst sich daher mit dem Aufbau und dem generellen Funktionsprinzip der OLED, während der zweite Abschnitt (2.2) die besonderen Eigenschaften organischer Halbleiter beleuchtet. Die daran anschließenden Abschnitte (2.3 bis 2.6) beschäftigen sich mit den in einer OLED ablaufenden, fundamentalen Prozessen, insbesondere dem Ladungsträgertransport, der Ladungsträgerinjektion, der Rekombination und Exzitonenbildung sowie mit der Diffusion und dem strahlenden Zerfall von Exzitonen. Im letzten Abschnitt (2.7) mit dem Titel 'Effizienzbetrachtungen' werden die zuvor vermittelten Kenntnisse zusammengefasst und angewendet, um wichtige Kenngrößen einer OLED, wie z.B. die externe Quanteneffizienz und die Stromeffizienz, zu berechnen.

Es sei darauf hingewiesen, dass sich dieses Kapitel im Sinne der Anschaulichkeit auf die Beschreibung der wesentlichen Zusammenhänge beschränkt und diese auch nicht in aller Tiefe beleuchtet. Für weiterführende Betrachtungen sei daher auf die einschlägige Fachliteratur zur organischen Elektronik [21–30] und zur organischen Chemie [31, 32] verwiesen, an der sich dieses Kapitel überwiegend orientiert. Hintergründe zu den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten strahlungsphysikalischen und lichttechnischen Größen sind in [33] zu finden. Die theoretischen Grundlagen zum quantenmechanischen Tunneleffekt werden in [34] vermittelt.

2.1 Aufbau und Funktionsprinzip der OLED

Das Funktionsprinzip einer OLED basiert auf der Elektrolumineszenz, bei der ein Festkörper durch Einwirkung eines elektrischen Feldes zur spontanen Emission von elektromagnetischer Strahlung angeregt wird [35]. Um diesen Effekt auszunutzen, wird im einfachsten Fall eine sehr dünne (i.d.R. $< 100\,\text{nm}$), organische Halbleiterschicht zwischen einen Anoden- und einen Kathodenkontakt angebracht (Einschicht-OLED). Um die Photonen aus dem Bauteil auskoppeln zu können und um der submikrometer-dünnen Struktur Stabilität zu verleihen, wird meist ein transparentes Anodenmaterial gewählt, das auf einem Glas-Substrat aufgebracht ist. Der Aufbau der so entstandenen Einschicht-OLED ist in Abb. 2.1a schematisch dargestellt. Nach dem Anlegen der Betriebsspannung U laufen innerhalb der OLED fünf fundamentale Prozesse ab, was anhand des in Abb. 2.1b gezeigten Energieniveau-Diagramms verdeutlicht werden soll.

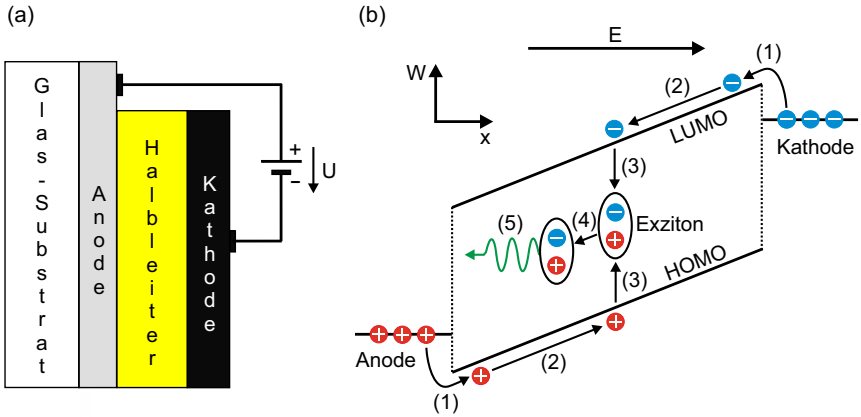

Abbildung 2.1. (a) Aufbau einer Einschicht-OLED und (b) schematisches Energieniveau-Diagramm zur Darstellung der fünf in dem Bauteil ablaufenden physikalischen Prozesse: (1) Injektion von Ladungsträgern, (2) Ladungsträgertransport, (3) Rekombination und Exzitonenbildung, (4) Diffusion der Exzitonen und (5) Zerfall der Exzitonen unter Aussendung von Photonen. Abbildung nicht maßstabsgerecht. Rechtes Teilbild in Anlehnung an [22].

Prozess (1) ist die Injektion von Ladungsträgern aus den Elektroden in den organischen Halbleiter. Dabei werden Elektronen (blau) aus der Kathode in das sog. LUMO des Halbleiters und Defektelektronen (Löcher, rot) aus der Anode

in das sog. HOMO injiziert. Die Begriffe HOMO bzw. LUMO werden in Abschn. 2.2.1 näher erklärt, sie sind jedoch in gewisser Weise vergleichbar mit dem aus der anorganischen Halbleiterphysik bekannten Valenz- bzw. Leitungsband [36]. Im Prozess (2) werden die Ladungsträger aufgrund des elektrischen Feldes E in Richtung der jeweils gegenüber liegenden Elektrode transportiert. Im Prozess (3) treffen Elektronen und Löcher aufeinander und rekombinieren zu gebundenen Elektron-Loch-Paaren (sog. Exzitonen). Der Bereich, in dem dieser Prozess stattfindet, wird Rekombinationszone genannt. Die Exzitonen können durch den Halbleiter diffundieren (Prozess (4)), bis sie schließlich unter Aussendung von Photonen zerfallen (Prozess (5)). Der Bereich, in dem der Zerfall stattfindet, wird Emissionszone genannt und kann sich, abhängig vom Ausmaß der Exzitonendiffusion, mehr oder minder deutlich von der Rekombinationszone unterscheiden.

2.2 Organische Halbleiter

2.2.1 Konjugiertes π-Elektronensystem

Organische Halbleiter sind aus Kohlenstoffverbindungen bestehende Festkörper mit einem konjugierten π-Elektronensystem [37,38]. Der Begriff des konjugierten π-Elektronensystems soll am Beispiel des in Abb. 2.2 (rechts) gezeigten 1,3-Butadien-Moleküls verdeutlicht werden.

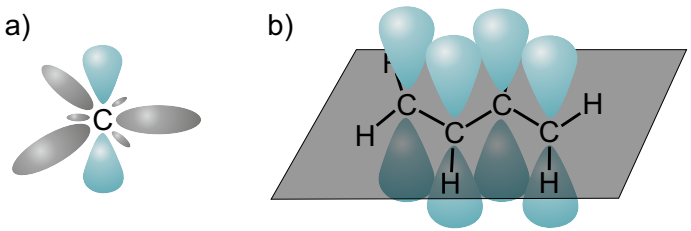

Abbildung 2.2. (a) sp^2-hybridisiertes Kohlenstoff (C)-Atom. Die drei in einer Ebene liegenden und um 120° gegeneinander gewinkelten sp^2-Hybridorbitale sind grau dargestellt. Das nicht hybridisierte p-Orbital (blau) steht senkrecht auf dieser Ebene. (b) Schematische Darstellung des 1,3-Butadien-Moleküls. Die (hier nicht eingezeichneten) sp^2-Hybridorbitale der C-Atome liegen in der grau dargestellten Molekülebene und gehen σ-Bindungen mit den Nachbaratomen ein (durch schwarze Bindungslinien symbolisiert). Die senkrecht zur Molekülebene stehenden p-Orbitale überlappen zu einem ausgedehnten π-Molekülorbital, so dass die π-Elektronen innerhalb des gesamten Moleküls frei beweglich sind. Abbildung in Anlehnung an [32].

Im 1,3-Butadien-Molekül sind alle Kohlenstoff (C)-Atome sp^2-hybridisiert (Abb. 2.2a), d.h. pro Atom bilden sich drei gleichwertige, in einer Ebene liegende sp^2-Hybridorbitale (grau dargestellt), deren Symmetrieachsen einen Winkel von 120° einschließen [31,32]. Das verbleibende, nicht hybridisierte p-Orbital (blau) steht senkrecht auf dieser Ebene, wobei sich ein Orbitallappen oberhalb und der andere Orbitallappen unterhalb der Ebene befindet. Im 1,3-Butadien-Molekül gehen die (im rechten Teilbild nicht eingezeichneten) sp^2-Hybridorbitale σ-Bindungen mit ihren Nachbaratomen ein, die durch schwarze Bindungslinien symbolisiert sind. Diese σ-Bindungen sind stark und lokalisiert. Sie bilden das Rückgrat des Moleküls [21], tragen jedoch nicht zum Ladungstransport bei. Aufgrund der seitlichen Überlappung der p-Orbitale benachbarter C-Atome kommt es zur Ausbildung eines quasi über das gesamte Molekül ausgedehnten π-Molekülorbitals, innerhalb dessen sich die π-Elektronen frei ausbreiten können und so einen effizienten, intramolekularen Ladungstransport gewährleisten [27,39]. Da die π-Elektronen keiner bestimmten Bindung zugeordnet werden können, spricht man auch von delokalisierten π-Bindungen bzw. von einem delokalisierten π-Elektronensystem [31]. Aufgrund des nur geringen Überlapps der benachbarten p-Orbitale sind die π-Bindungen schwächer als die σ-Bindungen. Doch gerade diese Tatsache ist entscheidend für die elektrischen und optischen Eigenschaften der organischen Materialien, was anhand des in Abb. 2.3 gezeigten Energiediagramms eines π-konjugierten Moleküls verdeutlicht werden soll.

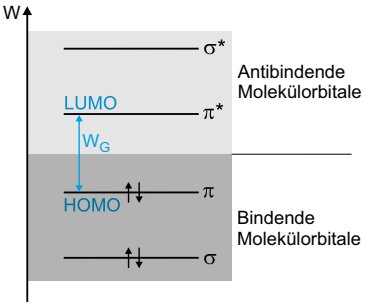

Abbildung 2.3. Energieniveauschema eines π-konjugierten Moleküls gemäß [21]. Die energetisch tieferen, bindenden σ- und π-Molekülorbitale sind im elektronischen Grundzustand mit je zwei Elektronen antiparallelen Spins besetzt (durch zwei gegenläufige Pfeile angedeutet), während die energetisch höheren, antibindenden σ^*- und π^*-Orbitale nicht besetzt sind. Die Energielücke W_G entspricht dem energetischen Abstand zwischen dem niedrigsten, unbesetzten Molekülorbital (LUMO) und dem höchsten, besetzten Molekülorbital (HOMO).

Im energetischen Grundzustand sind die unteren (energieärmeren) und bindenden σ- und π-Molekülorbitale mit je zwei Elektronen besetzt, während die oberen (energiereicheren) und antibindenden σ^*- und π^*-Molekülorbitale unbesetzt bleiben [38]. Damit Stromfluss oder Lichtemission stattfinden kann, muss sich ein Elektron in einem antibindenden Orbital befinden, d.h. das Molekül muss in einem angeregten Zustand sein. Da die π-Bindungen schwächer als die σ-Bindungen sind, ist der kleinstmögliche energetische Übergang zwischen Grund- und Anregungszustand der Übergang vom π-Orbital in das π^*-Orbital ($\pi \rightarrow \pi^*$-Übergang), wobei beide Orbitale durch eine Energielücke W_G voneinander getrennt sind. Diese Energielücke liegt bei π-konjugierten Molekülen typischerweise im Bereich 1,5...3 eV, was schließlich zu den halbleitenden Eigenschaften und zur Emission oder Absorption von Licht im sichtbaren bzw. nahen UV-Spektralbereich führt [38]. In der Literatur wird das energetisch niedrigste, im Grundzustand unbesetzte Molekülorbital als LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) und das höchste, besetzte Molekülorbital als HOMO (highest occupied molecular orbital) bezeichnet. Die Energielücke, und somit auch die Wellenlänge (Farbe) der Lumineszenz beim LUMO $\rightarrow$ HOMO-Übergang, sowie weitere physikalische Eigenschaften, wie z.B. die Ladungsträgerbeweglichkeit und der Schmelzpunkt, können über die Ausdehnung des π-Elektronensystems bzw. durch den Einbau von Metall- oder Heteroatomen (z.B. Stickstoff oder Schwefel) gezielt beeinflusst werden [22, 24, 37, 38].

2.2.2 Materialklassen

Organische Halbleiter lassen sich entsprechend ihrer molaren Masse in zwei Kategorien einteilen: Niedermolekulare Verbindungen bzw. kleine Moleküle (engl. small molecules) mit einigen 100 Atommassen und langkettige Polymere mit einem Molekulargewicht von mehreren 10 000 Atommassen [40]. Ein wichtiger Unterschied zwischen beiden Stoffklassen liegt in der Art und Weise, wie diese zu Dünnschichten verarbeitet werden. Die niedermolekularen Verbindungen werden üblicherweise 'aufgedampft', d.h. aus der Gasphase kondensiert (Vakuumsublimation), wodurch die Reinheit der Materialien erhalten bleibt und die Schichten mit höchster Präzision aufgebracht werden können [21, 23]. Polymere hingegen können nicht mittels Vakuumsublimation prozessiert werden, da diese sich beim Erhitzen zersetzen würden [40]. Aus diesem Grunde werden Polymere statt dessen durch nasschemische Verfahren (Schleuderbeschichtung oder Druckverfahren) aus der Lösung aufgebracht [21].

Die Morphologie der Materialien stellt eine weitere Möglichkeit der Kategorisierung dar: Ein Extrem bilden amorphe (ungeordnete) Materialien, d.h. Stoffe, die keine geordneten Strukturen bilden und somit keine Fernordnung besitzen [26]. Organische Polymere sind z.B. fast ausnahmslos amorph, denn trotz der mikroskopisch vorhandenen Ordnung innerhalb einer einzelnen Polymerkette sind die Polymerketten aus makroskopischer Sicht in einem Polymerfilm unregelmäßig angeordnet [41]. Das andere Extrem stellen organische Kristalle dar, die ein durchgehendes, regelmäßiges Kristallgitter bilden. Organische Kristalle stellen ideale Modellsysteme für die Grundlagenforschung dar, für den praktischen Einsatz sind sie jedoch bedeutungslos, da sie zu empfindlich, unflexibel und zu teuer in der Herstellung sind [25]. Zwischen den amorphen und den kristallinen Stoffen sind die polykristallinen Materialien angesiedelt, bei denen kristalline Domänen in einer amorphen Matrix vorliegen. Ein prominentes Beispiel hierfür ist das in der OLED-Forschung häufig verwendete, niedermolekulare Aluminumtris (8-hydroxychinolin) (Alq_3) [40].

2.3 Ladungstransport in organischen Halbleitern

2.3.1 Hopping-Transport

Bei den σ- und π-Bindungen handelt es sich um starke, kovalente Bindungen, durch welche das organische Molekül zusammengehalten wird [23]. Dabei gewährleistet das delokalisierte π-Elektronensystem, wie in Abschn. 2.2.1 beschrieben, einen effizienten, intramolekularen Ladungstransport. Jedoch wechselwirken benachbarte Moleküle in einem amorphen Halbleiter nur über schwache Van-der-Waals-Kräfte miteinander, was eine sehr geringe, intermolekulare Kopplung der π-Systeme zur Folge hat [23,38]. Das bedeutet, dass die Ladungsträger i.d.R. an einem Molekül lokalisiert sind und infolgedessen ein kohärenter Bandtransport, wie er bei kristallinen, anorganischen Halbleitern üblicherweise stattfindet, nicht bzw. nur eingeschränkt möglich ist [13,35,38,40]. Der Übergang von Molekül zu Molekül stellt somit das Haupthindernis für die Ladungsträger dar und ist infolgedessen transportbestimmend [27,42]. Der Prozess des Ladungstransports über die Molekülgrenzen wird auch als Hopping-Transport (engl. to hop = springen) bezeichnet, weil die Ladungsträger beim Übergang von einem lokalisierten Transportzustand auf den nächsten über eine Energiebarriere 'springen' müssen.

Aus chemischer Sicht kann der Hopping-Transport als eine Abfolge von Redox-Reaktionen unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes aufgefasst werden: Ein Elektron, das von Molekül A auf das Nachbarmolekül B hüpft, reduziert das Molekül B zu einem Radikal-Anion, während das Molekül A zu einem Radikal-Kation oxidiert wird. Analog wird ein Loch, das von Molekül B auf das Molekül A springt, das Molekül A zu einem Radikal-Kation oxidieren und das Molekül B zu einem Radikal-Anion reduzieren. Elektronen- und Lochtransport können somit als analoge Transportphänomene angesehen werden, die auf unterschiedlichen Energieniveaus stattfinden. Während der Elektronentransport auf dem LUMO-Niveau abläuft, erfolgt der Transport der Löcher auf dem HOMO-Niveau [35].

Da es sich bei organischen Halbleitern um 'weiche' Materialien handelt, bewirkt ein in das System eingebrachter Ladungsträger eine Polarisation und Deformation des umgebenden Molekülverbundes sowie eine Beeinflussung der energetischen Zustände der Moleküle (z.B. HOMO- und LUMO-Niveau) [40]. Auf seinem Weg durch den Halbleiter führt dieser Ladungsträger die durch ihn verursachte Polarisations- und Deformationswolke mit sich. Ein derartiges Quasiteilchen, bestehend aus einem Ladungsträger nebst Polarisation bzw. Deformation der ihn umgebenden Moleküle, wird auch als Polaron bezeichnet [26]. Abhängig von der Ladung kann zwischen Elektron-Polaronen und Loch-Polaronen unterschieden werden. Im Rahmen dieser Arbeit werden die Ladungsträger jedoch, in Übereinstimmung mit der Literatur [30], i.d.R einfach als Elektronen bzw. Löcher bezeichnet. Für eine vertiefende Darstellung zum Thema Polaronen wird auf [25] verwiesen.

2.3.2 Das Unordnungsmodell von Bässler

Es existieren zahlreiche Ansätze zur Modellierung des Ladungstransports in ungeordneten Systemen (für eine Übersicht siehe z.B. [43, 44]). Am einfachsten lässt sich der Hopping-Transport mit dem Unordnungsmodell von Bässler [45] beschreiben. Bei diesem Modell wird der Tatsache Rechnung getragen, dass der Polaronentransport durch den Halbleiter zu einer statistisch schwankenden Polarisation der Moleküle führt, was sich entsprechend auf die Energien W der lokalisierten Transportzustände auswirkt. Die energetische Verteilung der Transportzustände wird daher gemäß

$$D(W) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\sigma} \exp\left(-\frac{W^2}{2\sigma^2}\right) \tag{2.1}$$

mit der Standardabweichung σ als gaußverteilt angenommen, woraus sich die Bezeichnung 'Gaussian Disorder Model' (GDM) ableitet. Abb. 2.4 zeigt beispielhaft das Springen eines Elektrons (Lochs) zwischen lokalisierten LUMO (HOMO)-Zuständen mit der energetischen Zustandsdichteverteilung $D(W)$ gemäß (2.1), wobei die Standardabweichung bei amorphen Materialien typischerweise $\sigma \approx 80...120\,\text{meV}$ beträgt [21].

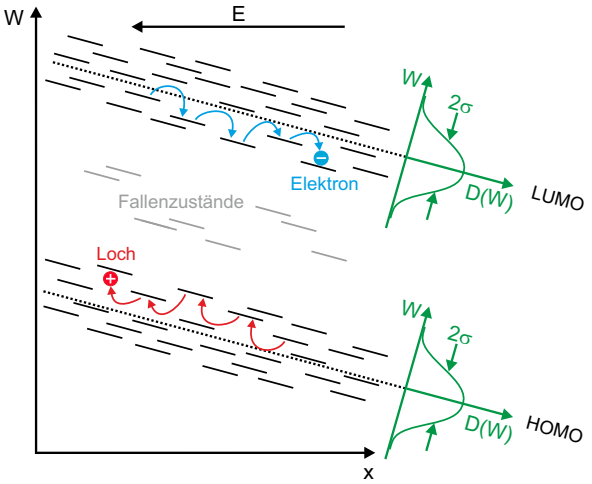

Abbildung 2.4. Schematische Darstellung des Hopping-Transports in einem ungeordneten System unter Einfluss eines elektrischen Feldes E. Gezeigt ist beispielhaft ein einzelnes Elektron (blau), das zwischen lokalisierten LUMO-Transportzuständen springt, sowie ein Loch (rot), welches sich entlang der lokalisierten HOMO-Transportzustände bewegt. Die LUMO- und HOMO-Zustände sind gaußverteilt mit der energetischen Zustandsdichteverteilung $D(W)$. Auf die zwischen den LUMO- und HOMO-Niveaus liegenden Fallenzustände (grau dargestellt) wird im Haupttext näher eingegangen.

Im Modell von Bässler werden mit Hilfe der Monte-Carlo-Methode[1] zufällige Sprungprozesse der Ladungsträger unter Einfluss eines elektrischen Feldes modelliert. Dabei wird die Sprungrate v_{ij} für das Springen eines Ladungsträgers von einem lokalisierten Transportzustand i mit der Energie W_i auf einen be-

[1] Die Monte-Carlo-Methode wurde gewählt, weil das Bässler-Modell nicht analytisch in geschlossener Form lösbar ist.

nachbarten Zustand j mit der Energie W_j gemäß dem Modell von Miller und Abrahams [46] berechnet zu

$$v_{ij} = v_0 \, K_{ij} \cdot \begin{cases} \exp\left(-\frac{W_j - W_i}{kT}\right) & \text{für} \quad W_j > W_i \\ 1 & \text{für} \quad W_j < W_i \end{cases} \quad . \tag{2.2}$$

In (2.2) ist k die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur und v_0 ein Frequenzfaktor, der angibt, mit welcher Frequenz ein Ladungsträger versucht, sich durch einen Sprung aus dem lokalisierten Zustand i zu befreien. Der Faktor K_{ij} kann als Sprungwahrscheinlichkeit interpretiert werden, die wiederum von der Kopplung der beiden Zustände i und j, d.h. deren räumlichem Abstand bzw. dem Überlapp der zugehörigen π-Systeme, abhängt. Dieser Faktor ist jedoch nicht konstant, sondern ebenfalls statistischen Schwankungen unterworfen, um neben der energetischen Unordnung gemäß (2.1) zusätzlich die räumliche Unordnung modellieren zu können. Das Maß der räumlichen Unordnung wird im Bässler-Modell mit Hilfe eines Parameters Σ quantifiziert (für Details zu diesem Parameter siehe [45]).

Anhand von (2.2) ist zu erkennen, dass Abwärtssprünge ($W_j < W_i$) ohne thermische Aktivierung erfolgen, da die Sprungrate nur von v_0 und K_{ij}, jedoch nicht von der Temperatur und der Energiedifferenz der beiden Zustände abhängt. Aufwärtssprünge ($W_j > W_i$) hingegen erfolgen mit thermischer Aktivierung. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Ladungsträger hinreichend Energie für einen Sprung von W_i auf W_j aufgenommen hat, wird durch den Boltzmann-Faktor $\exp(-(W_j - W_i)/kT)$ abgeschätzt und geht entsprechend multiplikativ in (2.2) ein. Durch das Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes E werden die Energien W_i und W_j so beeinflusst, dass Sprünge entgegen der Feldrichtung für Elektronen (bzw. in Feldrichtung für Löcher) wahrscheinlicher werden, was insgesamt zu einer feldstärkeabhängigen Nettodrift der Ladungsträger führt. Eine Auswertung der Monte-Carlo-Simulationen führt auf eine von der Temperatur T, der Feldstärke E, der energetischen Unordnung σ sowie der räumlichen Unordnung Σ abhängigen Ladungsträgerbeweglichkeit von

$$\mu(T, E, \sigma, \Sigma) = \mu_{0,\infty} \exp\left[-\left(\frac{2}{3}\frac{\sigma}{kT}\right)^2\right] \exp\left[\tilde{C}\left(\left(\frac{\sigma}{kT}\right)^2 - \Sigma^2\right)\sqrt{E}\right] \ , \tag{2.3}$$

wobei $\tilde{C}$ eine empirische Konstante und $\mu_{0,\infty}$ die (hypothetische) Nullfeldbeweglichkeit eines Systems bei unendlicher Temperatur ist (d.h. bei $E = 0$ und $T \to \infty$) [22]. Die durch (2.3) prognostizierte Feldabhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit gemäß $\ln \mu \propto \sqrt{E}$ ist tatsächlich für eine Vielzahl ungeordneter organischer Halbleiter zutreffend [22]. Diese Feldabhängigkeit wird häufig als 'Poole-Frenkel-artig' bezeichnet, weil die funktionale Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke zwar die selbe ist wie beim Poole-Frenkel-Effekt, jedoch zwischen diesem und dem Hopping-Transport in ungeordneten Systemen kein direkter physikalischer Zusammenhang besteht [47][2]. Die durch (2.3) vorhergesagte Temperaturabhängigkeit gemäß $\ln \mu \propto T^{-2}$ konnte zwar von einigen Forschergruppen experimentell bestätigt werden [48–50], jedoch zeigte sich auch, dass dieser Zusammenhang von der Ladungsträgerdichte beeinflusst wird, so dass z.B. bei Trägerdichten um $10^{15}\,\mathrm{cm}^{-3}$ eine Temperaturabhängigkeit gemäß $\ln \mu \propto T^{-1}$ beobachtet wurde [51, 52]. Die zusätzliche Berücksichtigung der Ladungsträgerdichte bei der Berechnung der Beweglichkeit führt auf das 'Extended Gaussian Disorder Model' (EGDM), dessen Beschreibung den Rahmen dieser Einführung jedoch sprengen würde. Für Details zu diesem Modell wird daher auf die Literatur [53, 54] verwiesen.

2.3.3 Fallenzustände

Innerhalb der Energielücke, d.h. zwischen den LUMO- und HOMO-Transportniveaus, können weitere lokalisierte Energiezustände liegen (in Abb. 2.4 grau dargestellt). Diese Zustände werden Fallenzustände oder Haftstellen (engl. traps) genannt, weil in ihnen befindliche Ladungsträger an diese Zustände gebunden sind und nur unter Aufwendung ausreichend hoher thermischer Energie befreit werden können, um wieder für den Ladungstransport zur Verfügung zu stehen. Da Fallenzustände die elektrische Feldverteilung im Halbleiter beeinflussen und zudem als Rekombinationszentren wirken können [21, 24], haben sie, je nach Dichte und energetischer Tiefe, einen mehr oder minder großen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften des Halbleiters [26]. Haftstellen können entweder beabsichtigt durch Dotierung [55] oder unbeabsichtigt z.B. durch strukturelle Defekte oder chemische Verunreinigungen entstehen [56]. Die aus strukturellen Defekten resultierenden Haftstellen spielen naturgemäß bei amorphen, organischen

[2] Der Poole-Frenkel-Effekt beschreibt die Reduzierung der Tiefe von Haftstellen unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes bei anorganischen Halbleitern oder Isolatoren mit Bandleitung [27, 36].

Halbleitern eine wesentlich größere Rolle als bei kristallinen, anorganischen Materialien [26]. Auf Haftstellen wird in Abschn. 4.3.1.5 erneut eingegangen.

2.3.4 Intrinsische Leitfähigkeit organischer Halbleiter

Im Folgenden soll die intrinsische Leitfähigkeit $\kappa_i = q\,\mu\,n_i$ eines amorphen organischen Halbleiters überschlägig mit der des kristallinen Siliziums verglichen werden, wobei q die Elementarladung ist, n_i die intrinsische Ladungsträgerdichte darstellt und Raumtemperatur angenommen wird: Bei amorphen organischen Halbleitern beträgt die Ladungsträgerbeweglichkeit aufgrund der strukturellen Unordnung bestenfalls $\mu = 10^{-3}\,\mathrm{cm^2\,V^{-1}\,s^{-1}}$, in vielen Fällen ist sie jedoch deutlich geringer [21]. Für die Intrinsicdichte gilt in Analogie zu [57]

$$n_i = \sqrt{N_{HOMO}\,N_{LUMO}}\,\exp\left(-\frac{W_G}{2kT}\right) \tag{2.4}$$

mit den Zustandsdichten N_{HOMO} bzw. N_{LUMO} im HOMO bzw. LUMO. Geht man von typischen Werten für die Energielücke ($W_G = 2{,}5\,\mathrm{eV}$) und für die Zustandsdichten ($N_{LUMO} = N_{HOMO} = 10^{21}\,\mathrm{cm^{-3}}$) aus [38, 58], so ergibt sich für die Intrinsicdichte ein theoretischer Wert von lediglich $n_i \approx 1\,\mathrm{cm^{-3}}$, jedoch sind aufgrund von Verunreinigungen deutlich höhere Werte zu erwarten [21]. Im Vergleich dazu liegt die Ladungsträgerbeweglichkeit von kristallinem Silizium in der Größenordnung von $\mu \approx 1000\,\mathrm{cm^2\,V^{-1}\,s^{-1}}$, während die Intrinsicdichte $n_i \approx 10^{10}\,\mathrm{cm^{-3}}$ beträgt [57]. Das bedeutet zusammenfassend, dass die Leitfähigkeit κ_i des organischen Halbleiters rein rechnerisch um etwa 16 Zehnerpotenzen geringer ist als die des kristallinen Siliziums. Dabei führt insbesondere die extrem niedrige intrinsische Ladungsträgerdichte dazu, dass das hier betrachtete organische Material eigentlich als Isolator zu klassifizieren wäre [38]. Damit das Material dennoch halbleitende Eigenschaften bekommt, müssen die benötigten Ladungsträger extrinsisch generiert werden [44]. Dies kann beispielsweise, wie in organischen Solarzellen [59, 60], durch Absorption von Photonen, oder, wie in organischen Feldeffekttransistoren [61], durch den Feldeffekt, oder durch elektrochemische Dotierung [62, 63] geschehen. Eine weitere Möglichkeit, die Ladungsträgerdichte in organischen Halbleitern zu erhöhen, besteht darin, Ladungsträger über die Kontakte in den Halbleiter zu injizieren. Diese Möglichkeit spielt insbesondere bei organischen Leuchtdioden eine wichtige Rolle und wird daher im folgenden Abschnitt näher betrachtet.

2.4 Ladungsträgerinjektion

Wie in Abschn. 2.1 beschrieben, basiert die Funktion einer OLED darauf, dass Elektronen aus einem Kathodenkontakt in das LUMO und Löcher aus einem Anodenkontakt in das HOMO einer organischen Halbleiterschicht injiziert werden. Bei der Injektion müssen die Ladungsträger jedoch i.d.R. eine Energiebarriere (Injektionsbarriere) überwinden. Das Zustandekommen dieser Injektionsbarriere soll anhand des in Abb. 2.5 gezeigten Energieniveau-Diagramms einer Einschicht-OLED im Flachbandfall verdeutlicht werden. Die OLED besteht aus einem Anodenkontakt (links) mit der Austrittsarbeit ϕ_A und dem Ferminiveau $W_{F,A}$ sowie einem Kathodenkontakt (rechts) mit der Austrittsarbeit ϕ_K und dem Ferminiveau $W_{F,K}$. Zwischen Anode und Kathode befindet sich ein undotierter, lichtemittierender organischer Halbleiter mit der Energielücke W_G und der Elektronenaffinität χ.

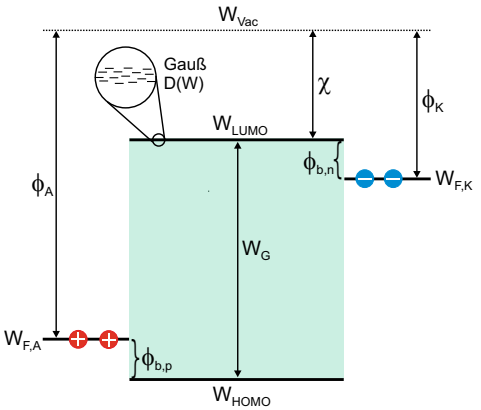

Abbildung 2.5. Schematisches Energieniveau-Diagramm einer Einschicht-OLED im Flachbandfall zur Verdeutlichung der Injektionsbarrieren. Die OLED besteht aus einer Anode (links) mit der Austrittsarbeit ϕ_A und dem Ferminiveau $W_{F,A}$ und einer Kathode (rechts) mit der Austrittsarbeit ϕ_K und dem Ferminiveau $W_{F,K}$. Zwischen Anode und Kathode befindet sich ein organischer Lichtemitter mit der Energielücke W_G, der Elektronenaffinität χ und den Transportniveaus W_{LUMO} bzw. W_{HOMO}. Elektronen müssen eine Injektionsbarriere von $\phi_{b,n} = \phi_K - \chi$ überwinden. Für Löcher ergibt sich eine Injektionsbarriere von $\phi_{b,p} = \chi + W_G - \phi_A$. W_{Vac} ist das Vakuumniveau, das hier als konstant angenommen wurde.

Bei dem gezeigten Energieniveau-Diagramm handelt es sich um eine stark vereinfachte, idealisierte Darstellung, bei der die eigentlich lokalisierten und gaußverteilten LUMO- und HOMO-Energiezustände (vgl. Abb. 2.4), in Analogie zur anorganischen Halbleiterphysik, als diskrete und durchgängige Energieniveaus W_{LUMO} bzw. W_{HOMO} gezeichnet werden. Zudem wird ein konstantes Vakuumniveau W_{Vac} angenommen, d.h. eventuell auftretende Grenzflächen-Dipole sowie die in der Literatur kontrovers diskutierte Verbiegung der Energieniveaus in Kontaktnähe bleiben unberücksichtigt [64–68]. Anhand von Abb. 2.5 ist zu erkennen, dass Elektronen unter den genannten Annahmen eine Energiebarriere von $\phi_{b,n} = \phi_K - \chi$ überwinden müssen, wenn sie aus dem Ferminiveau der Kathode in das LUMO des Halbleiters injiziert werden. Analog ergibt sich eine Energiebarriere von $\phi_{b,p} = \chi + W_G - \phi_A$ für die Injektion von Löchern aus dem Ferminiveau der Anode in das HOMO [64].

Im Sinne einer effektiven Ladungsträgerinjektion müssen die Injektionsbarrieren $\phi_{b,n}$ und $\phi_{b,p}$ möglichst gering sein, d.h. das Ferminiveau der Anode muss an das HOMO und das Ferminiveau der Kathode an das LUMO des Halbleiters angepasst werden. Demzufolge muss die Anode eine hohe und die Kathode eine niedrige Austrittsarbeit besitzen. Die für die Anode benötigte hohe Austrittsarbeit lässt sich durch ein Edelmetall wie z.B. Gold realisieren [69], jedoch wird i.d.R. Indiumzinnoxid (ITO) [19] der Vorzug gegeben, da dieses Material neben der relativ hohen Austrittsarbeit eine hohe optische Transparenz besitzt, die für die Auskopplung von Photonen erforderlich ist. Für Kathoden bieten (Erd)-Alkalimetalle, wie z.B. Cäsium, Barium oder Kalzium, die notwendige niedrige Austrittsarbeit. Diese unedlen Metalle sind jedoch sehr reaktiv, d.h. sie können sowohl mit der organischen Halbleiterschicht als auch mit Sauerstoff und Feuchtigkeit chemisch reagieren und so die Lebensdauer der OLED drastisch reduzieren [19, 29]. Aus diesem Grunde ist man zu alternativen Konzepten zur effektiven Injektion von Elektronen übergegangen, auf die in Abschn. 2.4.2 näher eingegangen wird.

2.4.1 Injektionsmechanismen

Die Injektion von Ladungsträgern aus den Elektroden in den Halbleiter kann nach zwei grundlegend unterschiedlichen Mechanismen erfolgen. Dieser Sachverhalt ist in Abb. 2.6 beispielhaft für die Injektion von Elektronen gezeigt, für Löcher ergeben sich analoge Verhältnisse.

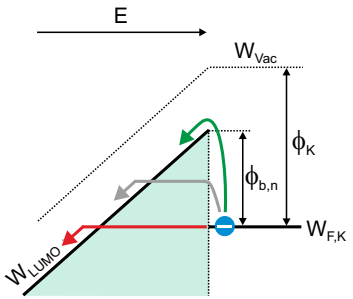

Abbildung 2.6. Injektionsmechanismen am Metall-Halbleiter-Übergang nach Anlegen eines elektrischen Feldes E. Gezeigt sind die thermionische Injektion (grün) und die Tunnelinjektion (rot). Das thermisch aktivierte Tunneln (grau) ist eine Kombination aus den beiden vorgenannten Mechanismen. Stark vereinfachte Darstellung ohne Berücksichtigung von Grenzflächenphänomenen. Abbildung in Anlehnung an [22].

Gezeigt sind die energetischen Verhältnisse am Kontakt zwischen Kathode und Halbleiter nach Anlegen eines elektrischen Feldes E. Elektronen können die Injektionsbarriere $\phi_{b,n}$ entweder überwinden, sofern ihre thermische Energie kT die Barrierenhöhe übertrifft (thermionische Injektion, grüner Pfeil) oder aber, durch das elektrische Feld E angetrieben, die Barriere quantenmechanisch durchtunneln (Tunnelinjektion, roter Pfeil) [34, 36]. Beide Mechanismen stellen Grenzfälle dar, d.h. eine Kombination aus beiden Prozessen (thermisch aktiviertes Tunneln, grauer Pfeil) ist ebenfalls möglich [22, 70].

Die thermionische Injektion lässt sich prinzipiell mit Hilfe des Richardson-Schottky (RS)-Modells beschreiben, das ursprünglich für eine Metall-Vakuum-Grenzfläche hergeleitet wurde, in angepasster Form jedoch auch für die Injektion von Ladungsträgern in kristalline, anorganische Halbleiter anwendbar ist [36, 71]. Demnach gilt für die injizierte Stromdichte [24]

$$J_{RS} = A^* T^2 \exp\left(-\frac{\phi_{b,n} - \beta\sqrt{E}}{kT}\right) \tag{2.5}$$

mit der effektiven Richardson-Konstanten $A^* = 4\pi q m^* k^2/h^3$ und dem Koeffizienten $\beta = \sqrt{q^3/4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0}$. Darin ist ε_r die relative Dielektrizitätszahl des Halbleiters, ε_0 die Dielektrizitätszahl des Vakuums, m^* die effektive Ladungsträgermasse und h das Planck'sche Wirkungsquantum. Der Term $\beta\sqrt{E}$ beschreibt die vom elektrischen Feld abhängige Verringerung der Injektionsbarriere aufgrund des Schottky-Effektes [36] (in Abb. 2.6 nicht eingezeichnet).

Für die Beschreibung von Metall-Organik-Übergängen hat sich das RS-Modell jedoch als problematisch herausgestellt, da es u.a. die starke Lokalisierung und die energetische Unordnung der Transportzustände in amorphen Halbleitern sowie den bei niedrigen Ladungsträgerbeweglichkeiten auftretenden Rückfluss von Ladungsträgern in den Kontakt nicht berücksichtigt [42, 72–74]. Aus diesem Grunde wurden mehrere spezielle Modelle für die Injektion in organische Halbleiter entwickelt, auf die im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht näher eingegangen wird (für Details zu diesen Modellen siehe z.B. [73–77]). Der für diese Arbeit relevante Sonderfall der thermionischen Injektion tritt ein, wenn die Injektionsbarriere den Wert von 0,3...0,4 eV nicht überschreitet. In diesem Fall kann der Kontakt für praktische Zwecke als ohmsch angesehen werden [75, 78], d.h. es steht zu jedem Zeitpunkt eine ausreichende Anzahl von Ladungsträgern zur Verfügung, so dass der Kontakt den Ladungsträgertransport nicht limitiert.

Mit sinkender Temperatur T bzw. steigender Barrierenhöhe $\phi_{b,n}$ verliert die thermionische Injektion zunehmend an Bedeutung. Die Elektronen können dann die Energiebarriere quantenmechanisch durchtunneln. Voraussetzung hierfür ist jedoch, dass die Energiebarriere hinreichend dünn ($\leq 5\,\mathrm{nm}$ [16]) und die elektrische Feldstärke hinreichend hoch ist. Die Tunnelinjektion durch eine dreieckförmige Energiebarriere (vgl. Abb. 2.6) bei niedrigen Temperaturen wird in der klassischen Halbleitertheorie durch das Fowler-Nordheim (FN)-Modell [79, 80] beschrieben. Demzufolge lässt sich die Tunnelstromdichte mit Hilfe der Approximation [24]

$$J_{FN} = \frac{A^*}{\phi_{b,n}} \left(\frac{qE}{\alpha k}\right)^2 \exp\left(-\frac{2\alpha\,\phi_{b,n}^{3/2}}{3qE}\right) \tag{2.6}$$

mit $\alpha = 4\pi\sqrt{2m^*}/h$ berechnen. Obwohl die Anwendbarkeit des FN-Modells für die organische Halbleiterelektronik fragwürdig ist bzw. Einschränkungen unterliegt [28, 81–83], wird in der OLED-Literatur häufig auf dieses Modell zurückgegriffen [84–90]. Charakteristisch für das FN-Modell sind die fehlende Temperaturabhängigkeit sowie die starke Feldabhängigkeit der Stromdichte.

2.4.2 Alternative Kathodenkonzepte

Wie bereits erwähnt, ist man aufgrund der chemischen Instabilität der unedlen Metalle zu alternativen Kathodenkonzepten übergegangen, wobei man grundsätzlich zwischen zwei Ansätzen unterscheiden kann [16]:

1. Starke Dotierung des Halbleiters in Kontaktnähe in Kombination mit einer stabilen Metallkathode [63, 91] (in Analogie zur anorganischen Halbleiterphysik) sowie

2. Einfügen einer Zwischenschicht zwischen Halbleiter und stabiler Metallkathode [92, 93].

In dieser Arbeit wird der zweite Ansatz verfolgt, den Kim et al. [92] erstmalig im OLED-Bereich einsetzten. Durch das Einfügen einer nur wenige Nanometer dünnen, isolierenden Zwischenschicht zwischen Halbleiter und Aluminium (Al)-Kathode konnte die Elektroneninjektion und die Effizienz der untersuchten OLED signifikant verbessert werden. Die Wirkungsweise dieser Zwischenschicht soll anhand des in Abb. 2.7 gezeigten, stark vereinfachten Modells qualitativ verdeutlicht werden.

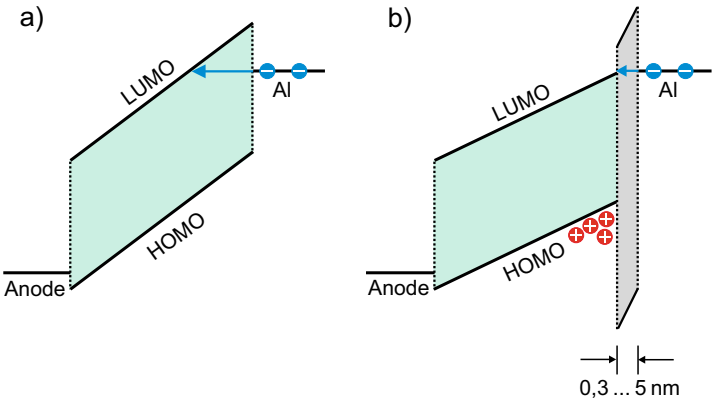

Abbildung 2.7. Schematische Energieniveau-Diagramme einer OLED mit Aluminium (Al)-Kathode zur Verdeutlichung der Funktionsweise der Zwischenschicht. (a) OLED ohne Zwischenschicht und (b) OLED mit ultradünner Zwischenschicht (grau). Stark vereinfachte, nicht maßstabsgerechte Darstellung. Details zur Funktionsweise sind dem Haupttext zu entnehmen. Abbildung in Anlehnung an [92, 94].

Ohne Zwischenschicht (linke Bildhälfte) ergibt sich aufgrund der relativ hohen Austrittsarbeit der Al-Kathode eine entsprechend hohe Injektionsbarriere für Elektronen, so dass die thermionische Injektion sehr ineffektiv ist. Die Elektronen müssen daher den Halbleiter entlang des blauen Pfeils durchtunneln, um in das LUMO injiziert zu werden. Da die zu durchtunnelnde Barriere jedoch relativ breit ist, ist die Tunnelinjektion ebenfalls ineffektiv. Durch das Einfügen

eines ultradünnen Isolators (rechte Bildhälfte) kommt es aufgrund der Verkippung seiner Energiebänder zu einer Angleichung zwischen dem Ferminiveau der Kathode und dem LUMO-Niveau des Halbleiters. Dadurch muss im Idealfall nur noch der Isolator durchtunnelt werden, wodurch die Tunnelinjektion im Vergleich zum linken Bild deutlich effektiver wird. Ein weiterer positiver Effekt der Zwischenschicht besteht darin, dass Löcher, die auf ihrem Weg von der Anode zur Kathode nicht rekombinieren sollten, von der Zwischenschicht geblockt werden[3]. Dadurch sammeln sich die Löcher an der Grenzschicht zwischen Halbleiter und Isolator an, statt strahlungslos zur Kathode hin abzufließen. Während sie dort auf ein Elektron als Rekombinationspartner warten, erzeugen sie ein elektrisches Feld, das die Injektion von Elektronen weiter begünstigen kann [95].

Als prominentes Beispiel für eine geeignete, isolierende Zwischenschicht sei hier das Alkalihalogenid Lithiumfluorid (LiF) genannt, das als ultradünne Schicht ($\approx$ 0,5 nm) in Kombination mit einer Al-Kathode heutzutage den etablierten Standard für OLED-Kathodenmaterialien darstellt (sog. LiF/Al-Kathode) [14–19]. Bei der Ergründung der physikalischen Ursachen für die sehr guten Injektionseigenschaften der LiF/Al-Kathode ergab sich in der Literatur eine rege Diskussion. So vermuteten Hung et al. [93], die Entdecker der LiF/Al-Kathode, dass eine Verbiegung der Energieniveaus in Kontaktnähe, in Verbindung mit dem Tunneleffekt, für die beobachtete, sehr effektive Elektroneninjektion verantwortlich ist. In der Folgezeit kamen zahlreiche weitere Theorien und Modelle hinzu, mittels derer man versuchte, den positiven Einfluss der LiF-Schicht auf die Funktion der Kathode zu erklären, wie z.B.:

- Absenkung der Austrittsarbeit der Al-Kathode durch das starke Dipolmoment der LiF-Schicht und somit Reduktion der Injektionsbarriere [96, 97],
- Unterdrückung chemischer Reaktionen zwischen Halbleiter und Al-Kathode [64, 96],
- Stabilisierung der Grenzfläche und Verhinderung der Diffusion von Al-Ionen in den Halbleiter [98].
- Zersetzung des LiF durch das Aufdampfen von Al, Diffusion der dabei frei gewordenen Lithium-Ionen in den Halbleiter und Dotierung desselben unter Ausbildung eines ohmschen Kontakts [99, 100].

[3] Die Tunnelstromdichte hängt neben der Breite auch sehr stark von der Höhe der zu durchtunnelnden Barriere ab [34].

Die Zersetzung des LiF und die daraus resultierende Dotierung finden jedoch nur bei Verwendung bestimmter Halbleiter statt [101], und auch nur dann, wenn das Al auf das LiF aufgedampft wird und nicht in umgekehrter Reihenfolge [99]. Daran wird deutlich, dass es kein allgemeingültiges Injektionsmodell geben kann, das bei Angabe weniger relevanter Materialparameter (z.B. ϕ_K, χ, ε_r und m^*) den injizierten Strom in Abhängigkeit von der Feldstärke E ausreichend genau prognostizieren kann, wie es die beiden vorgestellten Modelle (2.5) und (2.6) evtl. suggerieren mögen. Dieses Problem ist von untergeordneter Bedeutung, solange ohmsche Injektion vorliegt, weil dann die Transporteigenschaften des Halbleiters, und nicht die Kontakte, den Strom bestimmen (transportlimitierter Strom). Bei Kontaktlimitierung hingegen muss unter Umständen ein auf den konkreten Anwendungsfall (Materialkombination, Herstellungsprozess) hin angepasstes Injektionsmodell verwendet werden. Auf diese Thematik wird in den nachfolgenden Kapiteln erneut eingegangen.

2.5 Rekombination und Exzitonenbildung

Bei einer in Durchlassrichtung betriebenen OLED bewegen sich kathodenseitig injizierte Elektronen und anodenseitig injizierte Löcher zwangsläufig aufeinander zu. Kommt es nun zu einer Annäherung zwischen einem Elektron und einem Loch, so rekombinieren diese zu einem gebundenen Elektron-Loch-Paar, sobald die Coulomb-Anziehungsenergie die thermische Energie kT überwiegt. Dieser Fall tritt ein, wenn der Abstand der beiden Ladungsträger zueinander einen bestimmten kritischen Wert, den sog. Coulomb-Einfangradius [102]

$$r_c = \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0 kT} \tag{2.7}$$

unterschreitet. Bei Raumtemperatur und bei einem für organische Materialien typischen Wert von $\varepsilon_r \approx 3{,}5$ beträgt $r_c \approx 16\,\mathrm{nm}$. Aufgrund der schwachen elektronischen Kopplung der organischen Moleküle ist jedoch die mittlere freie Weglänge der Ladungsträger mit ca. 1...2 nm deutlich geringer als der Coulomb-Einfangradius r_c, womit zu erwarten steht, dass der oben beschriebene Prozess, die sog. Langevin-Rekombination, der dominierende Rekombinationsprozess in organischen Halbleitern ist, was auch experimentell sowie mit Hilfe von Monte-Carlo-Simulationen bestätigt wurde [52, 102–105].

Ein gebundenes Elektron-Loch-Paar ist ein nach außen hin neutrales Quasi-Teilchen, das auch als Exziton bezeichnet wird. Im Gegensatz zu Exzitonen in anorganischen Halbleitern sind Exzitonen in organischen Halbleitern stark lokalisiert und stark gebunden [43]. Der Grund hierfür ist einerseits die nur schwache elektronische Kopplung zwischen den organischen Molekülen und andererseits die im Vergleich zu anorganischen Halbleitern geringere relative Dielektrizitätszahl ε_r, woraus eine höhere Coulomb-Kraft zwischen Elektron und Loch resultiert [40]. Infolgedessen ist ein Exziton meist auf ein einzelnes organisches Molekül lokalisiert, so dass der Exzitonenradius r_{exz} in der Größenordnung von 1 nm liegt [81]. Entsprechend ist die Exzitonen-Bindungsenergie [106][4]

$$W_b \approx \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0 r_{exz}} \,, \tag{2.8}$$

d.h. die Energie, die nötig ist, um das Elektron und das Loch wieder zu trennen, relativ hoch. Typische Werte für die Exzitonen-Bindungsenergie liegen bei kleinen Molekülen im Bereich 0,5...1,5 eV und bei Polymeren bei etwa 0,2...0,5 eV [108]. Ein derartiges, stark lokalisiertes und stark gebundenes Exziton wird als Frenkel-Exziton bezeichnet. Ein Frenkel-Exziton entspricht somit einem Molekül mit einem vom π-Orbital (HOMO) ins π^*-Orbital (LUMO) angeregten Elektron [47]. Im Gegensatz zu den Frenkel-Exzitonen besitzen die in kristallinen, anorganischen Halbleitern auftretenden und über mehrere Gitterplätze ausgedehnten Wannier-Exzitonen ($r_{exz} \approx 10\,\text{nm}$) nur eine geringe Bindungsenergie in der Größenordnung von 10 meV, so dass diese schon bei Raumtemperatur ($kT \approx 26\,\text{meV}$) thermisch in ungebundene Ladungsträger getrennt werden [37, 43]. In dieser Arbeit werden ausschließlich Frenkel-Exzitonen betrachtet und kurz als Exzitonen bezeichnet, da diese bei organischen Halbleitern dominieren und die optischen Eigenschaften bestimmen [38, 109]. Eine Übersicht über die verschiedenen Typen von Exzitonen in anorganischen und organischen Halbleitern ist in [110] zu finden.

In der Quantenmechanik werden Exzitonen durch ein Zweielektronensystem beschrieben, bei dem sich ein Elektron im HOMO und das andere, angeregte Elektron im LUMO befindet [111]. Sind die Spins der beiden Elektronen antiparallel, spricht man von einem Singulett-Zustand, bei parallelem Spin hingegen von einem Triplett-Zustand. Da Triplett-Zustände jedoch dreifach entartet sind,

[4] Die gezeigte Gl. (2.8) stellt eine grobe Abschätzung der Exzitonen-Bindungsenergie W_b für kleine, kugelförmige Moleküle dar [106]. Eine auch für Polymere anwendbare Beziehung ist in [107] zu finden.

ist die Wahrscheinlichkeit ihrer Bildung dreimal größer als die Bildungswahrscheinlichkeit für Singulett-Zustände [37]. Bei der Elektron-Loch-Rekombination entstehen somit Singulett-Exzitonen und Triplett-Exzitonen im Verhältnis 1:3, wobei jedoch aufgrund von quantenmechanischen Spin-Auswahlregeln in erster Näherung nur die Singulett-Exzitonen unter Emission von Photonen zerfallen können [38, 112]. Diese Tatsache spiegelt sich in der Exzitonenbildungseffizienz

$$\eta_{S/T} \approx 25\% \tag{2.9}$$

wider, die den Anteil der Exzitonen angibt, die gemäß Spin-Statistik strahlend zerfallen können. Der theoretische Wert gemäß (2.9) wurde zwar auch experimentell bestätigt [113], er ist jedoch nicht uneingeschränkt gültig. So können z.B. in bestimmten Materialsystemen bei der gegenseitigen Auslöschung von Triplett-Exzitonen (engl. triplet-triplet annihilation) zusätzliche Singulett-Exzitonen entstehen, so dass $\eta_{S/T}$ deutlich größer als 25% werden kann [114, 115]. Durch Ausnutzung von Harvesting-Effekten (siehe Abschn. 2.6) kann auch die Energie der Triplett-Exzitonen für die Lichtemission nutzbar gemacht werden, so dass $\eta_{S/T} = 100\%$ theoretisch möglich wird [116].

2.6 Diffusion und Zerfall von Exzitonen

Da ein Exziton nach außen hin neutral ist, wird es durch ein äußeres elektrisches Feld nicht angetrieben[5], d.h. es kann sich nur durch Diffusion fortbewegen. Dabei entspricht die Diffusionsbewegung des Exzitons einem nichtstrahlenden Transfer seiner Anregungsenergie auf ein Nachbarmolekül, ohne dass dabei Nettoladung verschoben wird [110]. Die Energieübertragung verläuft bei den Singulett-Exzitonen im Wesentlichen mittels Förster-Resonanzenergietransfer [117] und bei den Triplett-Exzitonen nach dem Dexter-Mechanismus [118]. Zur näheren Auseinandersetzung mit dem komplexen Thema des Energietransfers sei auf die entsprechende Literatur [25, 119] verwiesen. Die Diffusion von Exzitonen ist ein wichtiger Aspekt, der bei der Entwicklung von effektiven OLED-Strukturen zu berücksichtigen ist. So muss u.U. durch geeignete Maßnahmen (z.B. Exzitonen-Blocker [120, 121]) verhindert werden, dass die Exzitonen in Bereiche der OLED migrieren, in denen sie nichtstrahlend ausgelöscht werden (z.B. die Grenzflächen zu den Elektroden).

[5] Ist das elektrische Feld jedoch ausreichend stark, so wird die Exzitonen-Bindungsenergie überwunden und das Exziton dissoziiert unter Bildung eines ungebundenen Elektron-Loch-Paares. Dieser Effekt spielt bei organischen Solarzellen eine zentrale Rolle [59, 60].

Der strahlende Zerfall von Singulett-Exzitonen, d.h. der Übergang vom angeregten Zustand in den Grundzustand unter Emission eines Photons (Fluoreszenz) ist nach quantenmechanischen Spin-Auswahlregeln erlaubt und deshalb ist die Zerfallsrate sehr hoch. Entsprechend liegt die Lebensdauer τ_S der Singulett-Exzitonen (Fluoreszenzlebensdauer) im niedrigen Nanosekundenbereich und deren Diffusionslänge L_{DS} beträgt typischerweise wenige Nanometer [119]. Der strahlende Zerfall von Triplett-Exzitonen (Phosphoreszenz) ist hingegen quantenmechanisch verboten und daher sehr unwahrscheinlich. Die Lebensdauer τ_T der Triplett-Exzitonen (Phosphoreszenzlebensdauer) ist deshalb um mehrere Zehnerpotenzen größer als die der Singulett-Exzitonen und liegt typischerweise im Millisekundenbereich. Entsprechend reicht die Diffusionslänge L_{DT} der Triplett-Exzitonen bis in den Mikrometerbereich hinein [21, 119]. Da bei Triplett-Exzitonen die Umwandlung in Wärme gegenüber dem strahlenden Zerfall eindeutig dominiert [122], ist unter üblichen Betriebsbedingungen keine Phosphoreszenz detektierbar [109]. Man spricht daher auch von einem fluoreszierenden Emitter oder Singulett-Emitter, da nur die Singulett-Exzitonen zur Lichtemission beitragen.

Durch Dotierung mit speziellen metall-organischen Komplexverbindungen, die ein zentrales Schwermetall-Atom (z.B. Iridium oder Platin) besitzen, können die Spin-Auswahlregeln jedoch gelockert werden, so dass der strahlende Zerfall von Triplett-Exzitonen ebenfalls möglich wird [38, 123]. Dieser Effekt, der auch als 'triplet harvesting' (engl. to harvest = ernten) bezeichnet wird, ermöglicht eine Exzitonenbildungseffizienz von $\eta_{S/T} \approx 100\%$ [6]. Da bei diesem Effekt ein sehr effizienter, strahlungsloser Übergang der Singulett-Zustände in Triplett-Zustände stattfindet (Interkombination, engl. intersystem crossing), erfolgt der strahlende Zerfall quasi ausschließlich aus Triplett-Zuständen, so dass Fluoreszenz praktisch nicht auftritt [122]. Derartige Materialien werden daher als phosphoreszierende Emitter oder Triplett-Emitter bezeichnet. Ein neueres Verfahren, das ohne die seltenen und teuren Schwermetalle Iridium bzw. Platin auskommt, ist das sog. 'singlet harvesting', bei dem der strahlende Zerfall von Triplett-Exzitonen ebenfalls erlaubt und somit $\eta_{S/T} \approx 100\%$ möglich ist. Bei diesem Verfahren kann Interkombination sowohl in Singulett→Triplett- als auch in Triplett→Singulett-Richtung stattfinden, so dass Fluoreszenz und Phosphoreszenz nebeneinander auftreten können [116, 124, 125].

Von den Exzitonen, die gemäß der Exzitonenbildungseffizienz $\eta_{S/T}$ prinzipiell strahlend zerfallen können, zerfällt tatsächlich nur ein bestimmter Anteil unter

Erzeugung eines Photons. Der Rest der Exzitonen zerfällt nichtstrahlend. Diese Tatsache spiegelt sich in der Strahlungseffizienz [126, 127]

$$\eta_{rad} = \frac{k_s}{k_s + \sum k_{ns}} \tag{2.10}$$

wider, wobei k_s die strahlende Zerfallsrate und Σk_{ns} die Summe der nichtstrahlenden Zerfallsraten ist. Ein nichtstrahlender Zerfallsprozess ist z.B. die Umwandlung der Exzitonen-Anregungsenergie in Wärme. Durch Verunreinigungen, hohe elektrische Feldstärken oder durch Diffusion von Metall-Ionen aus den Elektroden in den Halbleiter können weitere strahlungslose Zerfallskanäle entstehen [128–132]. Da die Strahlungseffizienz η_{rad} näherungsweise der Photolumineszenz-Quanteneffizienz η_{PL} entspricht, lässt sich diese Größe mit Hilfe eines Photolumineszenz-Messaufbaus auf einfache Weise experimentell bestimmen [13, 131, 133]. Für die beiden in der OLED-Forschung häufig verwendeten fluoreszierenden Emitter, das kleine Molekül Alq_3 (Aluminum-tris (8-hydroxychinolin)) und das Polymer Ph-PPV (Phenylsubstituiertes Poly(p-phenylen-vinylen)) werden in der Literatur beispielsweise folgende Werte für die Strahlungseffizienz angegeben: $\eta_{rad} = 25...35\,\%$ für Alq_3 bzw. $\eta_{rad} = 22...60\,\%$ für Ph-PPV [134–137]. Durch geeignetes Moleküldesign ist es inzwischen jedoch gelungen, fluoreszierende und phosphoreszierende Emitter mit $\eta_{rad} \approx 100\%$ herzustellen [138]. Es sei angemerkt, dass die Strahlungseffizienz gemäß (2.10) nur in erster Näherung als Materialkonstante angesehen werden kann, da sie durch zahlreiche, nicht materialintrinsische Faktoren, wie z.B. die Orientierung und die Position der Moleküle in der OLED-Struktur oder die Nähe von Metall-Elektroden, beeinflusst werden kann. Aus diesem Grunde wird in der Literatur häufig zwischen intrinsischer und effektiver Strahlungseffizienz unterschieden. Für eine Vertiefung zu diesem Thema sei auf [133, 139, 140] verwiesen.

Die Energie W_{ph} der emittierten Photonen (und somit auch deren Wellenlänge λ) ergibt sich aus dem LUMO-HOMO-Abstand W_G des Lichtemitters, abzüglich der Exzitonen-Bindungsenergie W_b, d.h.

$$W_{ph} = \frac{hc}{\lambda} = W_G - W_b \,, \tag{2.11}$$

wobei c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum ist [33, 47, 141, 142]. Da sich der LUMO-HOMO-Abstand über die Ausdehnung des konjugierten π-Elektronensystems variieren lässt, kann man sich mit Hilfe moderner chemischer Syntheseverfahren das gesamte Lichtspektrum zugänglich machen [38, 47].

2.7 Effizienzbetrachtungen

Zwei wichtige radiometrische Kenngrößen zur Charakterisierung von OLEDs sind die interne Quanteneffizienz (IQE, η_{int}) und die externe Quanteneffizienz (EQE, η_{ext}). Die IQE ist definiert als das Verhältnis der Anzahl der im Bauteil erzeugten Photonen zur Anzahl der in das Bauteil injizierten Ladungsträger und berechnet sich zu [22, 132, 143, 144]

$$\eta_{int} = \gamma\, \eta_{S/T}\, \eta_{rad} \tag{2.12}$$

mit dem Ladungsträger-Gleichgewichtsfaktor γ, der Exzitonenbildungseffizienz $\eta_{S/T}$ und der Strahlungseffizienz η_{rad}. Die EQE berücksichtigt zusätzlich noch die beim Auskoppeln der Photonen auftretenden optischen Verluste, d.h. es gilt

$$\eta_{ext} = \eta_{int}\, \eta_{out} = \gamma\, \eta_{S/T}\, \eta_{rad}\, \eta_{out} \tag{2.13}$$

mit der Auskoppeleffizienz η_{out}. Die für die Berechnung der IQE bzw. EQE relevanten Prozesse, inklusive der zugehörigen Verlustmechanismen, sind in Abb. 2.8 schematisch dargestellt.

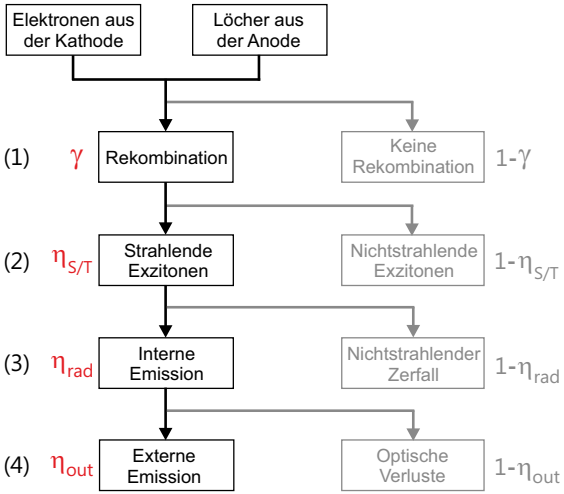

Abbildung 2.8. Darstellung der für die IQE bzw. EQE relevanten Prozesse: (1) Rekombination, (2) Exzitonenbildung, (3) Exzitonenzerfall und interne Photonenemission sowie (4) Photonenauskopplung, inklusive der zugehörigen Verlustmechanismen (grau gezeichnet). Für weitere Details siehe Haupttext. Abbildung gemäß [144].

Im Prozess (1), der Elektron-Loch-Rekombination, gibt der Ladungsträger-Gleichgewichtsfaktor $\gamma = J_{Rek}/J$ an, wie groß der Anteil des Rekombinationsstromes J_{Rek} am Gesamtstrom J ist. Idealerweise rekombinieren alle injizierten Elektronen und Löcher unter Bildung von Exzitonen; in diesem Fall ist $\gamma = 1$. Andernfalls erreicht ein Teil der Ladungsträger die gegenüberliegende Elektrode, ohne zu rekombinieren. Je nach Ausmaß des Ungleichgewichts liegt γ dann mehr oder minder deutlich unterhalb von eins. Beim Entwurf einer effizienten OLED ist daher die Ladungsträgerbalance ein entscheidender Aspekt, wobei neben der Ladungsträgerinjektion auch der Ladungsträgertransport hin zur Rekombinationszone zu berücksichtigen ist. Dabei stellen die i.a. unterschiedlich hohen Injektionsbarrieren für Elektronen und Löcher und die i.d.R. unterschiedlichen Beweglichkeiten beider Ladungsträgerarten (sowie deren ungleiche Feldabhängigkeit) eine besondere Herausforderung dar [132,136]. Durch den Einbau spezieller funktionaler Schichten (Injektions-, Transport- und Blockerschichten) wird daher häufig versucht, das Ladungsträger-Gleichgewicht zu optimieren (für Details siehe z.B. [28]). Als ein Beispiel sei hier die LiF-Schicht zwischen Lichtemitter und Al-Kathode genannt (vgl. Abschn. 2.4.2), die gleichzeitig als Elektroneninjektor und Lochblocker fungiert und somit sicherstellt, dass möglichst viele Ladungsträger einen Rekombinationspartner finden. Mit optimierten OLED-Strukturen lassen sich Werte von nahezu $\gamma = 1$ erreichen [6].

Im Prozess (2), der Exzitonenbildung, gibt die Exzitonenbildungseffizienz $\eta_{S/T}$ an, welcher Anteil der Exzitonen gemäß Spin-Statistik strahlend zerfallen kann (vgl. Abschn. 2.5). Im Prozess (3), dem Exzitonenzerfall und der internen Photonenemission, beschreibt die Strahlungseffizienz η_{rad}, welcher Anteil der Exzitonen, die gemäß Spin-Statistik prinzipiell strahlend zerfallen könnte, auch tatsächlich unter Erzeugung eines Photons zerfällt (vgl. Abschn. 2.6).

Im letzten Prozess (4), der Photonenauskopplung, gibt die Auskoppeleffizienz η_{out} an, welcher Anteil der im Bauteil erzeugten Photonen in Richtung Beobachter an die Umgebung abgegeben wird. Die exakte Berechnung von η_{out} ist höchst komplex, da u.a. die Orientierung der emittierenden Moleküle, die Polarisation des Lichts, die Brechungsindizes der verwendeten Materialien, die Position der Emissionszone sowie Interferenzeffekte zu berücksichtigen sind [127,133,144–146]. Für eine Standard-OLED-Struktur, wie sie z.B. zu Beginn dieses Kapitels

in Abb. 2.1a gezeigt ist, liefert eine grobe strahlenoptische Abschätzung eine Auskoppeleffizienz von [144, 147]

$$\eta_{out} \approx 1 - \sqrt{1 - \left(\frac{n_{Luft}}{n_{org}}\right)^2}, \tag{2.14}$$

wobei $n_{Luft} \approx 1$ der Brechungsindex von Luft und n_{org} der Brechungsindex des organischen Lichtemitters ist. Da organische Materialien i.d.R. einen deutlich höheren Brechungsindex (typischerweise $n_{org} \approx 1{,}7$ [132, 148]) als Luft besitzen, ist die resultierende Auskoppeleffizienz mit $\eta_{out} \approx 0{,}2$ entsprechend gering. Das bedeutet, dass ohne spezielle Maßnahmen nur etwa 20 % der erzeugten Photonen die OLED durch die Glas-Oberfläche hindurch in Richtung Beobachter verlassen können. Die restlichen ca. 80 % werden im Bauteil mehrfach totalreflektiert und entweder absorbiert oder lateral ausgekoppelt [132]. Aufgrund der hohen optischen Verluste wurden zahlreiche Anstrengungen zur Verbesserung der Lichtauskopplung unternommen; für eine umfassende Übersicht über die veröffentlichten Ansätze siehe z.B. [148, 149]. Eine einfache und kostengünstige Methode zur Optimierung der Photonenauskopplung besteht darin, die Substratoberfläche anzurauen. Dadurch wird ein Teil des Lichts, das bei einer glatten Oberfläche intern totalreflektiert würde, an der Oberfläche in unterschiedliche Richtungen gestreut und so an die Umgebung abgegeben. Auf diese Weise lässt sich die Auskoppeleffizienz auf bis zu 30 % erhöhen [132]. Durch Verwendung von speziellen Mikrolinsen-Arrays (MLAs) in Verbindung mit Antireflexionsschichten auf beiden Seiten des Glas-Substrats konnten Ide et al. im Jahr 2014 eine Auskoppeleffizienz von 56 % erreichen [9]. Auf MLAs basierende OLEDs sind jedoch komplex in der Herstellung und daher nur bedingt für großflächige Anwendungen geeignet [150]. Ohne Maßnahmen zur Verbesserung der Lichtauskopplung ($\eta_{out} \approx 0{,}2$) ergibt sich gemäß (2.13) beispielsweise für eine Standard-OLED mit einem fluoreszierenden Emitter ($\eta_{S/T} = 0{,}25$; $\eta_{rad} = 1$) bei idealer Ladungsträgerbalance ($\gamma = 1$) eine EQE von maximal 5 %.

In der Praxis werden häufig photometrische Kenngrößen zur Charakterisierung von OLEDs verwendet, da diese die wellenlängenabhängige Empfindlichkeit des menschlichen Auges mit berücksichtigen. So gibt z.B. die Stromeffizienz η_c (Einheit: $\mathrm{cd\,A^{-1}}$) die abgegebene Lichtstärke I_v im Verhältnis zu dem durch

das Bauteil fließenden Strom I an, was identisch ist mit dem Quotienten aus Leuchtdichte L_v und Stromdichte J, d.h. es gilt

$$\eta_c = \frac{I_v}{I} = \frac{L_v}{J} \ . \tag{2.15}$$

Es lässt sich zeigen, dass die Stromeffizienz η_c und die externe Quanteneffizienz η_{ext} unter der vereinfachenden Annahme einer idealen Lambert'schen Abstrahlcharakteristik[6] wie folgt ineinander umgerechnet werden können (vgl. z.B. [151])

$$\eta_{ext} = \frac{q\,\pi\,\mathrm{sr}}{W_{ph}\,K}\,\eta_c \ , \tag{2.16}$$

wobei W_{ph} die mittlere Energie der emittierten Photonen ist und K das photometrische Strahlungsäquivalent darstellt, das sich aus dem Emissionsspektrum des Lichtemitters und der Hellempfindlichkeitskurve des menschlichen Auges bestimmen lässt (Details zur Berechnung von K sind im Anhang A.2 zu finden).

Eine weitere photometrische Kenngröße ist die Lichtausbeute η_v (Einheit: $\mathrm{lm\,W^{-1}}$), die den abgegebenen Lichtstrom Φ_v im Verhältnis zur aufgenommenen elektrischen Leistung $P = UI$ angibt, d.h.

$$\eta_v = \frac{\Phi_v}{P} \ . \tag{2.17}$$

Bei einer idealen Lambert'schen Abstrahlcharakteristik gilt $\Phi_v = I_v\,\pi\,\mathrm{sr}$ [68], so dass Lichtausbeute und Stromeffizienz gemäß

$$\eta_v = \frac{\pi\,\mathrm{sr}}{U}\,\eta_c \tag{2.18}$$

miteinander zusammenhängen, wobei U die an der OLED anliegende Spannung ist.

[6] Ein Lambert'scher Strahler erscheint aus allen Betrachtungsrichtungen als gleich hell. Bei Betrachtung von der Seite nimmt zwar die Lichtstärke I_v ab, jedoch erscheint die abstrahlende Fläche A um das gleiche Verhältnis verringert, so dass die Leuchtdichte $L_v = I_v/A$, die von dem menschlichen Auge als Helligkeit wahrgenommen wird, konstant bleibt [33].

Kapitel 3

Polymer-OLEDs mit Natriumstearat als Elektroneninjektor

3.1 Einführung und Zielsetzung

Aus den in der Einleitung genannten Gründen ist es das Ziel dieses Kapitels, eine Alternative zu dem giftigen und anorganischen Alkalisalz LiF [20] zu finden, das sehr häufig als Elektroneninjektor eingesetzt wird und in Kombination mit einer Al-Elektrode heutzutage den etablierten Standard für OLED-Kathodenmaterialien darstellt (LiF/Al-Kathode) [14–19]. Das gesuchte Material sollte idealerweise ungiftig, organisch, leicht zu prozessieren, thermisch und chemisch stabil sein und in Verbindung mit dem in der Praxis häufig verwendeten, lichtemittierenden Polymer Ph-PPV [152–158] vergleichbare Injektionseigenschaften besitzen wie LiF. In der Vergangenheit wurden zahlreiche Forschungsanstrengungen unternommen, um alternative Elektroneninjektoren zu finden [159–174], doch die wenigsten der untersuchten Materialien sind sowohl ungiftig als auch organisch. Von daher erscheint es angebracht, die Suche nach einem geeigneten Elektroneninjektor fortzusetzen.

Im Jahr 2003 haben Zhan et al. [94, 175, 176] und Gan et al. [177] das organische und ungiftige Salz Natriumstearat (NaSt) zur Injektion von Elektronen in unterschiedliche niedermolekulare Lichtemitter erfolgreich eingesetzt. Zhan et al. haben auf Alq_3 basierende OLEDs sowohl mit NaSt als auch mit LiF hergestellt, miteinander verglichen und dabei festgestellt, dass NaSt aufgrund seines amphiphilen Charakters und seiner höheren mechanischen Flexibilität thermisch

stabilere Organik/Salz/Metall-Übergänge auszubilden vermag als LiF. Zudem zeigte sich in den Untersuchungen, dass mit NaSt hergestellte OLEDs bei gleicher Betriebsspannung eine nur geringfügig niedrigere Leuchtdichte aufwiesen als mit LiF hergestellte Bauteile. Diese Ergebnisse lassen sich allerdings nicht ohne Weiteres auf die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Ph-PPV-basierten Polymer-OLEDs übertragen, da die Effektivität der Elektroneninjektion von mehreren Faktoren abhängt, insbesondere von der Energiedifferenz zwischen dem Leitungsband-Minimum des Elektroneninjektors und dem LUMO-Niveau des organischen Halbleiters, sowie vom Verhältnis der spezifischen Widerstände beider Materialien [176]. Die vielversprechenden Ergebnisse von Zhan et al. dienen jedoch als Motivation für dieses Kapitel, das, nach aktuellem Kenntnisstand erstmalig, den Einfluss einer Elektroneninjektionsschicht aus NaSt auf die Eigenschaften von Ph-PPV-basierten Polymer-OLEDs untersucht.

In Abschn. 3.2 dieses Kapitels werden zunächst die Herstellung der OLED-Proben sowie die dafür verwendeten Materialien beschrieben. Dem schließt sich Abschn. 3.3 über die Charakterisierung der Proben an, gefolgt von Abschn. 3.4 mit einer Diskussion der Messergebnisse. Das Kapitel endet mit Abschn. 3.5, in dem Maßnahmen zur Verlängerung der Lebensdauer der hergestellten OLEDs vorgestellt werden.

Teile der hier präsentierten Ergebnisse wurden bereits in [178,179] publiziert.

3.2 Probenherstellung und verwendete Materialien

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten OLEDs bestehen aus einer ITO-Anode, einem Lochinjektor aus der Polymermischung Poly(3,4-Ethylendioxythiophen):Poly(Styrolsulfonat) (PEDOT:PSS), einem Lichtemitter aus Ph-PPV, einem Elektroneninjektor aus NaSt sowie einer Al-Kathode. Die resultierende funktionelle ITO/PEDOT:PSS/Ph-PPV/NaSt/Al-Struktur ist auf einem Glas-Substrat aufgebracht (Abb. 3.1a). Das entsprechende Energieniveau-Diagramm ist in Abb. 3.1b dargestellt, wobei die angegebenen Energiewerte der Literatur [136,180] entnommen wurden.

3.2.1 Substrat und Anode

Als transparentes Substrat für die herzustellenden OLEDs dienen 20 mm × 20 mm große und 0,7 mm dicke Flachgläser vom Typ CEC010S, die von der Fa. Präzisions Glas & Optik GmbH bezogen wurden. Diese Gläser sind herstellerseitig

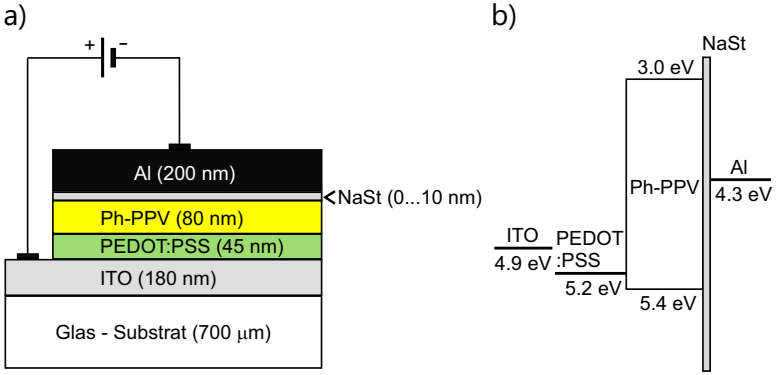

Abbildung 3.1. (a) Schichtenfolge und (b) Energieniveau-Diagramm des ITO/ PEDOT:PSS/Ph-PPV/NaSt/Al-Systems im Flachbandfall. Die Dicke der einzelnen Schichten ist in Klammern angegeben. Zeichnungen nicht maßstabsgerecht.

mit ITO (180 nm) beschichtet, woraus sich die gebräuchliche Bezeichnung 'ITO-Glas' ableitet. ITO ist ein Mischoxid, das zu etwa 90 % aus Indiumdioxid und zu ca. 10 % aus Zinnoxid besteht. Dieser Stoff zeichnet sich durch eine hohe optische Transparenz im sichtbaren Teil des Spektrums, eine gute elektrische Leitfähigkeit sowie eine relativ hohe Austrittsarbeit aus, so dass er sich gut als Anodenmaterial eignet [19]. Die verwendeten ITO-Gläser vom Typ CEC010S besitzen gemäß Herstellerangaben einen geringen Flächenwiderstand von $\leq 10\,\Omega\,\square^{-1}$ mit hoher Homogenität. Zwischen dem Glas und dem ITO befindet sich eine 25 nm dünne Passivierungsschicht aus Siliziumdioxid (in Abb. 3.1a nicht eingezeichnet), um die Diffusion von Alkalimetallionen aus dem Glas in das ITO zu minimieren.

Bezüglich der Austrittsarbeit von ITO sind in der Literatur sehr unterschiedliche Angaben zu finden, da dieser Wert stark von der Herstellungsweise, dem Indium-Zinn-Verhältnis sowie der Vorbehandlung abhängt [42]. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass mittels einer Ozonbehandlung hohe Austrittsarbeiten im Bereich 4,7...5,0 eV erzielt werden können [42, 180, 181], so dass die ITO-Gläser dem folgenden Reinigungsprozess unterzogen werden, der im Luftstrom einer Flowbox stattfindet:

1. Entfernen grober Verunreinigungen wie Staub- oder Glaspartikel mittels Stickstoffpistole,

2. Reinigen in Aceton im Ultraschallbad (10 min), anschließend Lösungsmittelreste mit entionisiertem Wasser abspülen,

3. Reinigen in Isopropanol im Ultraschallbad (10 min), danach Lösungsmittelreste mit entionisiertem Wasser abspülen,

4. Trocknen der Gläser mittels Stickstoffpistole,

5. 10-minütige Ozonbehandlung (Bioforce UV/Ozone ProCleaner) zur Erhöhung der Austrittsarbeit und zur Entfernung eventuell verbliebener organischer Rückstände auf der Oberfläche [182].

3.2.2 Lochinjektor

Es hat sich in der Praxis bewährt, auf die mit Ozon behandelte ITO-Anode eine zusätzliche funktionale Schicht, bestehend aus der leitfähigen und transparenten Polymermischung PEDOT:PSS, aufzubringen [19,183]. Diese zusätzliche Schicht erfüllt drei Funktionen gleichzeitig:

1. Da die Austrittsarbeit von PEDOT:PSS mit ca. 5,2 eV [136,184] höher als die von ITO ist, wird die Injektion von Löchern in das HOMO des organischen Halbleiters verbessert (vgl. Abb. 3.1b), woraus die Bezeichnung 'Lochinjektor' resultiert.

2. Die relativ raue ITO-Oberfläche wird geglättet, wodurch die Wahrscheinlichkeit für lokale Mikrokurzschlüsse reduziert wird [19].

3. Es hat sich gezeigt, dass das Einfügen einer PEDOT:PSS-Schicht zwischen die ITO-Anode und den organischen Halbleiter zu einer Verlängerung der OLED-Lebensdauer führen kann, weil auf diese Weise die Diffusion von Sauerstoff und/oder Indium aus dem ITO in den organischen Halbleiter unterbunden und somit die Ausbildung nichtstrahlender Rekombinationszentren verhindert wird [183,185,186].

Vor dem Aufschleudern von PEDOT:PSS (Clevios-P Al 4083, bezogen von Heraeus Clevios GmbH) wird eine Ecke der ITO-Gläser kleinflächig mit Kaptonband abgeklebt, um den Anodenkontakt zu strukturieren (siehe Abb. 3.1a und Abb. 3.4). Da PEDOT:PSS in wässriger Dispersion vorliegt, wird der Aufschleuderprozess an Umgebungsluft durchgeführt [16,184]. Während dieses Vorgangs wird die Dispersion durch ein 0,45 µm PVDF-Filter geleitet, um Polymer-Verklumpungen zu entfernen [187]. Da die PEDOT:PSS-Schichtdicke nur einen geringen Einfluss auf die Effizienz einer OLED hat [39], wird in Übereinstimmung

mit der Literatur [16,152,188] eine Soll-Schichtdicke von 45 nm festgelegt. Hierfür muss die Polymermischung für die Dauer von 60 sec bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 2000 min^{-1} aufgeschleudert werden, wobei die Schichtdicke regelmäßig kontrolliert wird (Details zum Messverfahren siehe Abschn. 3.2.3). Nach dem Aufschleudern werden die Substrate in eine mit reinem Stickstoff ($<$ 1 ppm H_2O/O_2) gefüllte Handschuhbox (MBraun MB 200B) eingeschleust und dort für 15 min auf einer Heizplatte bei 130 °C getrocknet.

3.2.3 Lichtemitter

Als Lichtemitter kommt das in der Forschung häufig verwendete [152–158], fluoreszierende Polymer Ph-PPV (Livilux PDY-132, bezogen von Merck KG) zum Einsatz, das auch unter dem Namen 'Super Yellow' bekannt ist. Das Emissionsmaximum dieses Materials befindet sich bei einer Wellenlänge von 565 nm [189], das LUMO-Niveau liegt bei 3,0 eV und das HOMO-Niveau bei 5,4 eV [136].

Die Dicke des Emitters kann einen entscheidenden Einfluss auf die Effizienz einer OLED nehmen, denn sie wirkt sich u.a. auf die optischen Verluste, die nichtstrahlenden Zerfallskanäle sowie die Ladungsträgerbalance aus [39,158,190, 191]. Kammoun [39] hat mittels theoretischer Überlegungen und experimenteller Untersuchungen eine optimale Ph-PPV-Schichtdicke von 80 nm ermittelt. Sein Ergebnis deckt sich mit den Empfehlungen des Herstellers [189] sowie mit der Literatur [152, 155, 157] und wird daher für diese Arbeit übernommen.

Zur Herstellung der 80 nm dünnen Emitterschicht wird Ph-PPV in Toluol gelöst (4,5 mg ml^{-1}) und die Lösung anschließend mittels eines 5 µm PTFE-Filters von Verklumpungen befreit. Die gefilterte Lösung wird dann in der Stickstoffatmosphäre der Handschuhbox für 60 sec bei einer Umdrehungszahl von 3500 min^{-1} auf die Substrate aufgeschleudert und die Substrate danach für 60 min bei 110 °C ausgeheizt.

Die Schichtdicken von Ph-PPV und PEDOT:PSS werden zusammen in einem Arbeitsschritt kontrolliert. Zu diesem Zweck wird ein beschichtetes ITO-Glas mit einem speziellen Skalpell so angeritzt, dass die beiden Polymerschichten zwar abgetragen werden, die darunter befindliche ITO-Schicht aber unbeschädigt bleibt. Da die Polymere relativ spröde sind, platzen sie durch die mechanische Einwirkung an vielen Stellen ab (Abb. 3.2) und hinterlassen dort ein Oberflächenprofil mit klar definierten Stufen, welches die gleichzeitige Messung der Ph-PPV- und PEDOT:PSS-Schichtdicke mittels Oberflächenprofilometer (Veeco Dektak 150) auf einfache Weise gestattet (Abb. 3.3).

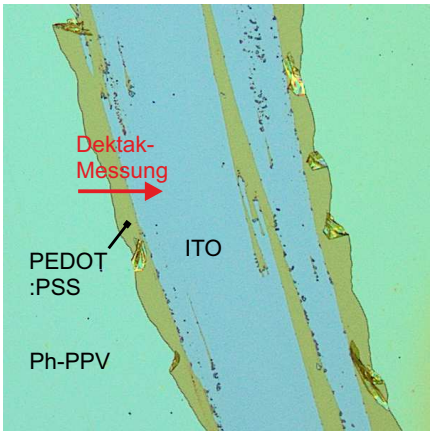

Abbildung 3.2. Lichtmikroskop-Aufnahme eines mit PEDOT:PSS (grünbraun) und Ph-PPV (türkis) beschichteten ITO-Glases (blau), das mit einem Skalpell angeritzt wurde, ohne dabei die ITO-Schicht zu beschädigen. An vielen Stellen platzen die spröden Polymere ab und hinterlassen dort ein stufenförmiges Oberflächenprofil. Der rote Pfeil kennzeichnet eine geeignete Stelle zur Messung der Schichtdicken von PEDOT:PSS und Ph-PPV mittels Dektak-Oberflächenprofilometer.

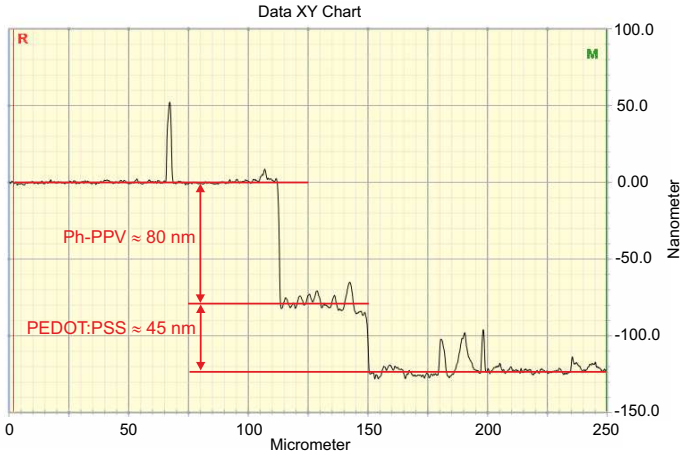

Abbildung 3.3. Eindimensionales Oberflächenprofil des mit PEDOT:PSS und Ph-PPV beschichteten und nachträglich angeritzten ITO-Glases aus Abb. 3.2 bei Messung entlang des dort eingezeichneten roten Pfeils. Aufgrund der klar definierten Stufen lassen sich die Schichtdicken von Ph-PPV ($\approx 80\,\mathrm{nm}$) und PEDOT:PSS ($\approx 45\,\mathrm{nm}$) auf einfache Weise mit Hilfe des Oberflächenprofilometers Dektak 150 bestimmen.

3.2.4 Elektroneninjektor

Als ungiftige und organische Alternative zu dem heutzutage standardmäßig verwendeten, giftigen Alkalihalogenid LiF [15–19, 93] wird im Rahmen dieser Arbeit die Substanz NaSt, das Natriumsalz der Stearinsäure, als Zwischenschicht eingesetzt, um die Injektion von Elektronen aus der Kathode in das LUMO des organischen Halbleiters zu verbessern. NaSt ist ein weißer, wasserlöslicher und elektrisch isolierender Feststoff, der als Bestandteil von Seifen, Cremes und Lebensmitteln[1] als biologisch unbedenklich eingestuft werden kann.

Neben der bereits erwähnten Verbesserung der Elektroneninjektion soll die NaSt-Schicht auch als Lochblocker fungieren [167], um auf diese Weise eine hohe Ladungsträgerbalance γ im Bauteil zu erreichen (vgl. Abschn. 2.4.2 und 2.7). Weiterhin soll das NaSt als Pufferschicht zwischen Ph-PPV und Al-Kathode dienen und somit einerseits die Auslöschung (engl. quenching) von Exzitonen an der Metall-Elektrode verhindern [192] und andererseits einer möglichen Diffusion von Al-Ionen in das Ph-PPV, einhergehend mit einer Ausbildung nichtstrahlender Rekombinationszentren, vorbeugen [19, 193, 194].

Das NaSt (bezogen von Sigma-Aldrich) sowie die nachfolgende Al-Kathode werden mittels Vakuumsublimation aufgebracht. Zu diesem Zweck müssen die in der Handschuhbox lagernden Substrate in die Aufdampfanlage vom Typ Edwards E306 transportiert werden. Da beide Anlagen jedoch nicht über ein Schleusensystem o.ä. miteinander verbunden sind, ist ein kurzer Kontakt (ca. 1 min) der Ph-PPV-Oberfläche mit der Umgebungsluft zum derzeitigen Zeitpunkt unvermeidlich. Bei einem Arbeitsdruck von 2×10^{-6} mbar wird das NaSt mit einer Aufdampfrate von ca. $0{,}5\,\mathrm{nm\,min^{-1}}$ aufgedampft, wobei Aufdampfrate und Schichtdicke mit einer Quarzmikrowaage kontrolliert werden. Um die Genauigkeit der Schichtdickenmessung zu erhöhen, wird die Quarzmikrowaage vor dem Aufdampfen mit Hilfe von Referenzmessungen mit einem Rasterkraftmikroskop (Park XE-100) kalibriert. Es werden Bauteile mit unterschiedlichen NaSt-Schichtdicken im Bereich 0...10 nm hergestellt, um auf diese Weise experimentell die optimale Schichtdicke zu ermitteln. Dieser Thematik widmet sich Abschn. 3.4.1 ausführlicher.

[1] NaSt wird unter der Bezeichnung E 470a in der Lebensmittelindustrie als Emulgator und Trennmittel eingesetzt.

3.2.5 Kathode

Eine ca. 200 nm dünne Al-Schicht, die unmittelbar nach dem NaSt aufgedampft wird, bildet den abschließenden Kathodenkontakt der OLED. Diese Schicht dient gleichzeitig der Verkapselung des Bauteils sowie der Reflexion des rückwärtig abgestrahlten Lichts zwecks Erhöhung der Auskoppeleffizienz. Im Gegensatz zu den (Erd)-Alkalimetallen der ersten bzw. zweiten Hauptgruppe des Periodensystems besitzt Al eine für ein Kathodenmaterial ungeeignet hohe Austrittsarbeit von etwa 4,3 eV [136, 195] und ist somit nur in Verbindung mit einer zusätzlichen Elektroneninjektionsschicht als effektive Kathode einsetzbar. Der Vorteil von Al gegenüber den o.g. sehr unedlen Metallen besteht jedoch in der geringeren chemischen Reaktivität, insbesondere bei Kontakt mit Umgebungsluft [161].

Pro Substrat werden mittels einer Schattenmaske 4×4 Kathoden mit einer Fläche von jeweils 3 mm $\times$ 3 mm strukturiert, so dass sich nach Beendigung des Herstellungsprozesses das in Abb. 3.4 gezeigte OLED-Array ergibt, bei dem die gemeinsame ITO-Anode sowie die 16 Al-Kathoden zu erkennen sind. Die fertiggestellten Bauteile werden zurück in die Handschuhbox transportiert, dort über Nacht bei 110 °C ausgeheizt und anschließend charakterisiert (siehe folgender Abschnitt).

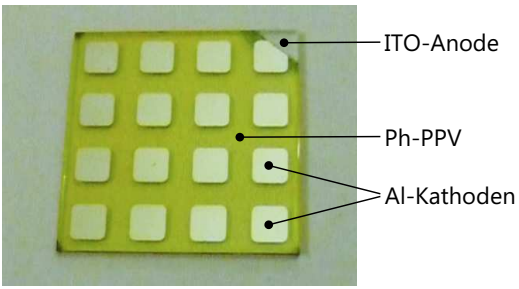

Abbildung 3.4. Aus 4×4 Elementen bestehendes OLED-Array. Zu erkennen sind die gemeinsame, mittels Kaptonband strukturierte ITO-Anode sowie die 16 Al-Kathoden. Die gelbliche Färbung der Substrate ist dem Ph-PPV zuzuschreiben.

3.3 Probencharakterisierung

3.3.1 Elektro-optische Charakterisierung

Die hergestellten Proben werden bei Raumtemperatur und unter Ausschluss von Licht in der reinen Stickstoffatmosphäre einer Handschuhbox vermessen. Die elektrische Charakterisierung erfolgt mit Hilfe des Präzisions Halbleiter-Parameteranalysators Agilent 4156 C. Zur Bestimmung der Leuchtdichte wird das Leuchtdichtemessgerät LS-110 von Konica Minolta verwendet, das über eine serielle RS-232C-Schnittstelle mit einem Steuercomputer verbunden ist. Da sich das Leuchtdichtemessgerät aus Platzgründen außerhalb der Handschuhbox befindet, muss die Messung der Leuchtdichte durch die Plexiglas-Frontscheibe der Handschuhbox erfolgen. Der dabei auftretende systematische Messfehler wird durch Referenzmessungen ermittelt und in den Messergebnissen entsprechend korrigiert.

3.3.2 Lebensdauermessung

Zur Charakterisierung der elektrischen Ermüdung (engl. degradation) der OLEDs wird deren Langzeitverhalten untersucht. Zu diesem Zweck werden die Proben mit einem konstanten Strom betrieben und die Halbwertszeit T_{50} gemessen, die vergeht, bis die Leuchtdichte auf die Hälfte ihres Anfangswertes abgesunken ist [10, 196]. Ebenso wie die elektro-optische Charakterisierung findet auch die Lebensdauermessung bei Raumtemperatur unter Ausschluss von Licht in reiner Stickstoffumgebung statt.

3.4 Messergebnisse

3.4.1 Optimale Schichtdicke des Elektroneninjektors

Zum Zwecke einer grundsätzlichen Funktionsprüfung der untersuchten OLED-Struktur (Abb. 3.1) und für eine erste grobe Einschätzung der optimalen NaSt-Schichtdicke werden mit PEDOT:PSS und Ph-PPV beschichtete Proben mit NaSt bedampft, wobei die Schichtdicke mittels einer sich schrittweise öffnenden Shutterblende im Bereich 0...10 nm in Schritten von ca. 1,25 nm variiert wird. Nach dem Aufdampfen der Al-Kathoden wird die Leuchtdichte der hergestellten OLEDs bei einer konstanten Stromdichte von $100\,\mathrm{mA\,cm^{-2}}$ bestimmt. Die entsprechenden Messergebnisse sind in Abb. 3.5a zusammengefasst, wobei die

NaSt-Schichtdicke auf der x-Achse und die resultierende Leuchtdichte auf der y-Achse aufgetragen ist. Es ist zu erkennen, dass trotz fehlender Feinjustage der NaSt-Schichtdicke Leuchtdichten über 6000 cd m^{-2} erreicht werden, d.h. NaSt ist somit prinzipiell für den Einsatz als Elektroneninjektor in der untersuchten OLED-Struktur geeignet. Das durch das Leuchtdichtemaximum gegebene Schichtdickenoptimum lässt sich mit den in Abb. 3.5a gezeigten Messergebnissen nur ungenau bestimmen, d.h. es muss im Bereich 1...3 nm liegen. Zum Zwecke einer exakteren Bestimmung des Optimums wird eine zweite, analoge Versuchsreihe durchgeführt, bei der die NaSt-Schichtdicke im Bereich 0...4 nm in feineren Schritten von ca. 0,5 nm variiert wird. Anhand der in Abb. 3.5b gezeigten Ergebnisse lässt sich das Optimum nun relativ genau bei 2 nm lokalisieren; bei dieser Schichtdicke erreicht die Leuchtdichte ihr Maximum von ca. 8000 cd m^{-2}.

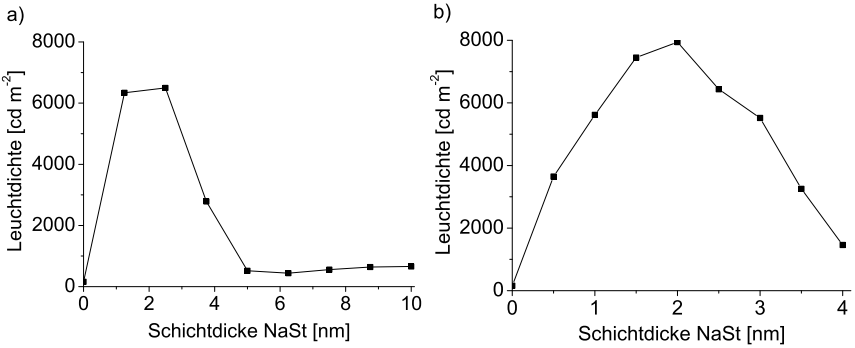

Abbildung 3.5. Leuchtdichte von OLEDs mit unterschiedlicher NaSt-Schichtdicke bei einer konstanten Stromdichte von 100 mA cm^{-2}. (a) Grobe Variation der Schichtdicke im Bereich 0...10 nm in Schritten von ca. 1,25 nm. (b) Feinere Variation der Schichtdicke im Bereich 0...4 nm in 0,5 nm-Schritten. Bei dem Schichtdickenoptimum von 2 nm wird eine Leuchtdichte von 8000 cd m^{-2} erreicht.

3.4.2 Vergleich mit Referenzbauteil ohne Elektroneninjektor

Nach der Bestimmung der optimalen NaSt-Schichtdicke im vorangegangenen Abschnitt, werden in einer weiteren Versuchsreihe OLEDs mit optimierter NaSt-Schichtdicke (2 nm NaSt) mit Referenzbauteilen ohne Elektroneninjektor (0 nm NaSt) verglichen. Die entsprechenden Leuchtdichte-Spannungs-Charakteristiken sind in Abb. 3.6 gegenübergestellt. Es ist zu erkennen, dass durch das Einfügen

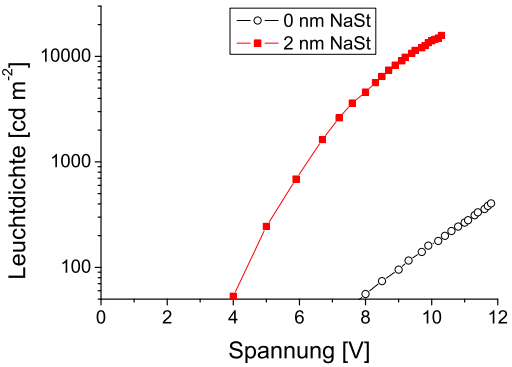

Abbildung 3.6. Leuchtdichte-Spannungs-Kennlinien von OLEDs mit optimierter NaSt-Schichtdicke (2 nm NaSt) und Referenzbauteilen ohne Elektroneninjektor (0 nm NaSt).

einer 2 nm dünnen NaSt-Schicht eine signifikante Verbesserung der OLED-Eigenschaften erzielt werden kann. Bei einer Betriebsspannung von 10,3 V beträgt beispielsweise die Leuchtdichte der optimierten OLED ca. 16 000 cd m^{-2}, während das Referenzbauteil mit lediglich 200 cd m^{-2} leuchtet. Die relativ geringe Leuchtdichte des Referenzbauteils resultiert im Wesentlichen aus dem starken Ungleichgewicht zwischen Elektronen und Löchern in der Rekombinationszone, welches u.a. auf die hohe Injektionsbarriere für Elektronen am Al/Ph-PPV-Übergang zurückzuführen ist.

Die physikalischen Ursachen für die Verbesserung der Elektroneninjektion mittels einer ultradünnen Isolatorschicht werden in der Literatur [64, 93, 96–100, 197] kontrovers diskutiert (für Details siehe Abschn. 2.4.2). In dieser Arbeit wird jedoch, in Übereinstimmung mit [88,92,94,176], davon ausgegangen, dass die verbesserte Elektroneninjektion im Wesentlichen durch den quantenmechanischen Tunneleffekt zustande kommt.

In Abb. 3.7 ist die Stromeffizienz η_c von optimierten OLEDs (2 nm NaSt) und Referenzbauteilen (0 nm NaSt) in Abhängigkeit von der Betriebsspannung dargestellt. Bei den optimierten OLEDs liegt η_c bei durchschnittlich 8,0 cd A^{-1} (Maximalwert: 8,9 cd A^{-1} bei 7,5 V), während die Referenzbauteile eine Stromeffizienz von im Mittel 0,15 cd A^{-1} aufweisen, d.h. durch das Einfügen der NaSt-Schicht kann die Effizienz der Bauteile um mehr als das Fünfzigfache verbessert werden.

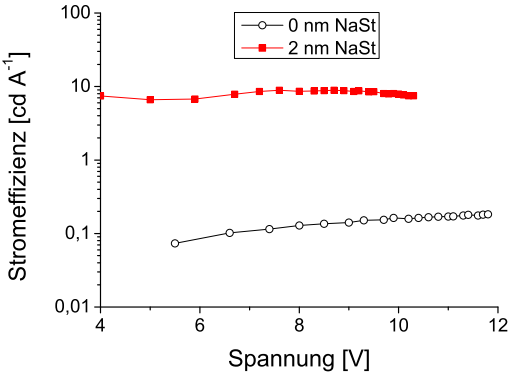

Abbildung 3.7. Stromeffizienz von optimierten OLEDs (2 nm NaSt) und Referenzbauteilen (0 nm NaSt) in Abhängigkeit von der Betriebsspannung.

In Abb. 3.8 wird der Maximalwert der erreichten Stromeffizienz von 8,9 cd A^{-1} für die NaSt/Al-Kathode mit den Resultaten anderer Forschergruppen verglichen, die unterschiedliche Kathodenmaterialien wie LiF/Al [39], CsF/Al [198], Ba/Ag [189], ZnO/Al [169] und LiF/Ca/Al [136] in Verbindung mit Ph-PPV verwendet haben. Es wird ersichtlich, dass mit der NaSt/Al-Kathode akzeptable Effizienzwerte erzielt werden können. Im Kontext der 'organischen' Leuchtdioden erscheint es erwähnenswert, dass NaSt unter den o.g. Elektroneninjektoren die einzige organische Verbindung darstellt.

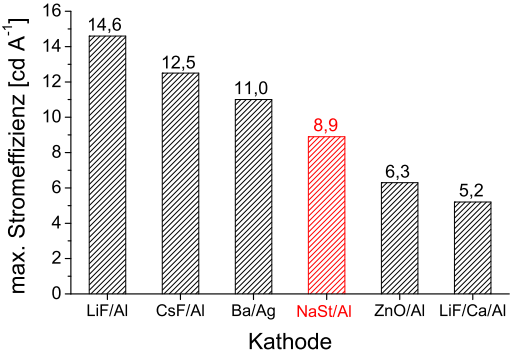

Abbildung 3.8. Vergleich der maximalen Stromeffizienz von Ph-PPV-basierten OLEDs bei Verwendung unterschiedlicher Kathodenmaterialien [39, 136, 169, 189, 198].

Die T_{50}-Lebensdauer der hergestellten OLEDs beträgt lediglich 5 Stunden bei einer Anfangsleuchtdichte von ca. $300\,\mathrm{cd\,m^{-2}}$ bzw. $1/2$ Stunde bei einer Anfangsleuchtdichte von $2500\,\mathrm{cd\,m^{-2}}$. Sich im Laufe des Degradationsprozesses vergrößernde, dunkle Flecken im Leuchtbild der OLEDs (engl. dark spots), welche ein Hinweis auf eine Kontamination der empfindlichen organischen Materialien sowie der reaktiven Metallkathode mit der Umgebungsluft darstellen [47, 140, 183, 199], sind mit dem bloßen Auge nicht erkennbar. Da jedoch die Ph-PPV-Schicht während des Herstellungsprozesses kurzzeitig ($\approx 1\,\mathrm{min.}$) mit der Umgebungsluft in Kontakt kam, wird die Ursache für die kurze Lebensdauer sowie für die im Vergleich zur LiF/Al-Kathode um 39% geringere Stromeffizienz, trotz fehlender dark spots, zunächst primär in einem extrinsischen, kontaminationsbedingten Degradationsprozess vermutet.

Der Kontakt mit der Umgebungsluft während des Herstellungsprozesses liefert ebenfalls eine Erklärung für das wahrnehmbare Leuchten der Referenzbauteile, obwohl theoretisch zu erwarten ist, dass diese Bauteile als sog. *hole-only devices* nicht leuchten, weil aufgrund der hohen Injektionsbarriere für Elektronen am Al/Ph-PPV-Übergang ein extremes Ladungsträgerungleichgewicht zugunsten der Löcher vorliegen müsste. Im vorliegenden Fall kann jedoch angenommen werden, dass durch die Kontamination mit Umgebungsluft eine geringe Menge an Sauerstoffmolekülen an der Oberfläche des Ph-PPV-Films haften blieb und sich so eine ultradünne Schicht aus Aluminiumoxid (Al_2O_3) am Al/Ph-PPV-Übergang bilden konnte, die wiederum zu einer deutlichen Verringerung der effektiven Austrittsarbeit der Al-Elektrode und somit zu einer signifikanten Verringerung der Injektionsbarriere für Elektronen führt [200–202].

In Abb. 3.9 sind die Stromdichte-Spannungs (J-U) Charakteristiken von optimierten OLEDs (2 nm NaSt) und Referenzbauteilen (0 nm NaSt) gegenübergestellt. Man erkennt, dass das Einfügen der NaSt-Schicht bei Stromdichten ab $25\,\mathrm{mA\,cm^{-2}}$ zu einer Verringerung der erforderlichen Betriebspannung führt. Um beispielsweise eine Stromdichte von $100\,\mathrm{mA\,cm^{-2}}$ zu erreichen, ist bei den Referenzbauteilen eine Spannung von 10 V erforderlich, während bei den optimierten OLEDs lediglich 9 V vonnöten sind.

Die J-U-Kennlinien der selben Bauteile sind in Abb. 3.10 nochmals in der sog. Fowler-Nordheim (FN)-Darstellung gezeigt, bei der $\ln(JU^{-2})$ in Abhängigkeit von U^{-1} aufgetragen ist. Es ist zu erkennen, dass die Kennlinie der optimierten OLEDs in der FN-Darstellung für $U^{-1} < 0{,}5\,\mathrm{V^{-1}}$ durch eine Gerade angenähert

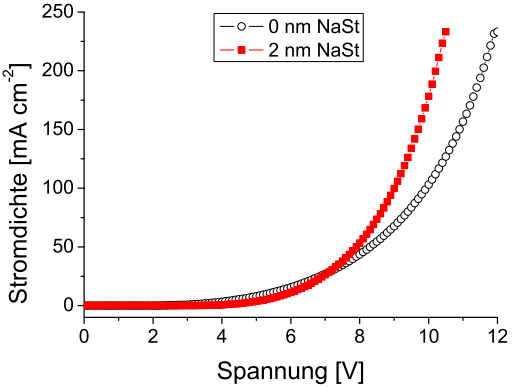

Abbildung 3.9. Stromdichte-Spannungs-Kennlinien von optimierten OLEDs (2 nm NaSt) und Referenzbauteilen (0 nm NaSt).

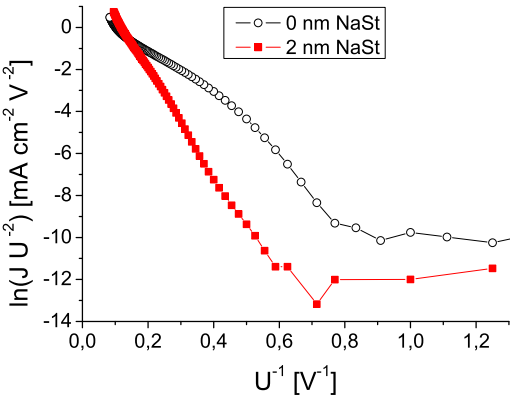

Abbildung 3.10. Stromdichte-Spannungs-Kennlinien aus Abb. 3.9 in der Fowler-Nordheim-Darstellung, bei der $\ln(JU^{-2})$ in Abhängigkeit von U^{-1} aufgetragen ist.

werden kann. Dies gibt Grund zu der Annahme, dass die FN-Approximation gemäß (2.6), die auch in der kompakteren Form

$$J_{T,n} = A_n \, E^2 \exp\left(-\frac{B_n}{E}\right) \tag{3.1}$$

geschrieben werden kann, anwendbar ist, um den durch die elektrische Feldstärke E angetriebenen Elektronen-Tunnelstrom $J_{T,n}$ durch eine dreieckförmige Energiebarriere zu berechnen und somit die Elektroneninjektion durch die isolierende NaSt-Schicht zu beschreiben. Die FN-Parameter A_n und B_n in (3.1) hängen insbesondere von der Höhe der Energiebarriere sowie von der effektiven Masse der tunnelnden Elektronen ab, wie der Vergleich mit (2.6) zeigt.

Bei niedrigen Spannungen ($U^{-1} > 0{,}5\,\mathrm{V}^{-1}$) ist die zu durchtunnelnde Energiebarriere trapezförmig, so dass ein anderer Tunnelmechanismus, das direkte Tunneln [80], wirksam ist. Zur Verdeutlichung dieses Sachverhalts dienen die in Abb. 3.11 gezeigten Energieniveau-Diagramme einer optimierten OLED.

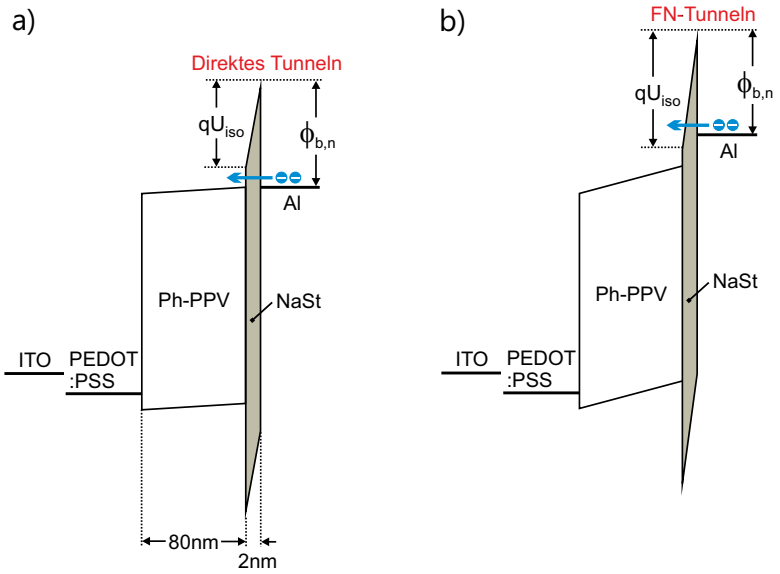

Abbildung 3.11. Energieniveau-Diagramm der optimierten OLED mit 2 nm NaSt-Schicht als Elektroneninjektor (a) bei niedrigen Betriebsspannungen im Bereich des direkten Tunnelns ($qU_{iso} < \phi_{b,n}$) und (b) bei höheren Betriebsspannungen im Bereich des Fowler-Nordheim (FN)-Tunnelns ($qU_{iso} > \phi_{b,n}$).

In Abb. 3.11 ist U_{iso} die Spannung über der isolierenden NaSt-Schicht, während $\phi_{b,n}$ die Höhe der Energiebarriere für Elektronen zwischen dem Ferminiveau in der Al-Elektrode und der Leitungsbandkante von NaSt angibt. Bei geringen Betriebsspannungen ($qU_{iso} < \phi_{b,n}$, linkes Diagramm) ist die aus der NaSt-Schicht resultierende Energiebarriere trapezförmig, so dass die Elektronen die gesamte Barriere durchtunneln müssen (direktes Tunneln). Bei höheren Betriebsspannungen ($qU_{iso} > \phi_{b,n}$, rechtes Diagramm) ist die Energiebarriere hingegen dreieckförmig, so dass die Elektronen nur einen Teil der Barriere durchtunneln müssen (FN-Tunneln). Die hier gezeigten Resultate hinsichtlich der unterschiedlichen Tunnelmechanismen spielen eine wesentliche Rolle für das Kap. 4 dieser Arbeit und werden daher an entsprechender Stelle erneut aufgegriffen.

3.5 Maßnahmen zur Verlängerung der Lebensdauer

Um die kurze Lebensdauer der im vorangegangenen Abschnitt untersuchten OLEDs zu verlängern, wird als erste Maßnahme eine kompakte Aufdampfanlage vom Typ Tectra Mini-Coater in eine Handschuhbox integriert, so dass ein Kontakt der Ph-PPV-Schicht mit der Umgebungsluft während des Herstellungsprozesses künftig ausgeschlossen werden kann. Bei ansonsten unveränderten Prozessparametern kann auf diese Weise der Maximalwert der Stromeffizienz von $8{,}9\,\mathrm{cd\,A^{-1}}$ auf nahezu $10\,\mathrm{cd\,A^{-1}}$ erhöht werden. Gleichzeitig werden erstmals Leuchtdichten von über $20\,000\,\mathrm{cd\,m^{-2}}$ gemessen. Hinsichtlich der Lebensdauer jedoch kann durch diese Maßnahme keine signifikante Verbesserung erzielt werden, was darauf hindeutet, dass der Degradationsprozess mit hoher Wahrscheinlichkeit überwiegend intrinsischer Natur sein muss.

Die intrinsische Degradation stellt bei OLEDs ein äußerst komplexes Problemfeld dar, denn abhängig von den verwendeten Materialien und Bauteilarchitekturen können die Degradationsmechanismen unterschiedlich ausfallen [10, 183]. Hinzu kommt, dass die makroskopisch beobachtbare Degradation durch eine Vielzahl gleichzeitig ablaufender, teilweise noch unverstandener mikroskopischer Prozesse verursacht werden kann, z.B. durch Veränderungen der organischen Materialen (chemische Reaktion, Änderungen der Morphologie) und/oder durch Veränderungen der injizierenden Kontakte (Änderung der Austrittsarbeit, Ausbildung von Fallenzuständen an der Grenzschicht) [47, 183].

Weil die anodenseitige Teilstruktur ITO/PEDOT:PSS/Ph-PPV bereits erfolgreich in langlebigen Bauteilen verwendet wurde [156, 189, 203], liegt die Vermutung nahe, dass die Degradationseffekte bei den hergestellten OLEDs im Wesentlichen im kathodenseitigen Bereich (Ph-PPV/NaSt/Al) stattfinden. Diese Vermutung wird durch Bauteilsimulationen (siehe Abschn. 4.4.1) gestützt, die in der unmittelbaren Umgebung des Ph-PPV/NaSt-Übergangs eine hohe Dichte an Exzitonen und akkumulierten Löchern sowie eine sehr dünne ($\approx 1\,\mathrm{nm}$) Rekombinationszone voraussagen. Letzteres ist gleichbedeutend mit einer hohen lokalen Wärmeentwicklung in Verbindung mit einer sehr hohen Anzahl an energetischen Zustandsänderungen pro Molekül und Zeiteinheit innerhalb der Rekombinationszone, was wiederum eine mögliche Ursache für die kurze Lebensdauer der OLEDs ist [204–206]. Darüber hinaus wird berichtet, dass Exzitonen und akkumulierte Ladungsträger an einem Übergang zu chemischen Reaktionen führen können, die wiederum die Ausbildung nichtstrahlender Rekombinationszentren zur Folge haben, einhergehend mit einer fortschreitenden Abnahme der Leuchtdichte [10,205,207]. Weiterhin geben Berichte über mobile Ionen als mögliche Verursacher der Degradation [19, 186, 193, 194, 208] Anlass zu der Hypothese, dass Natrium-Ionen aus der NaSt-Zwischenschicht in das Ph-PPV diffundieren und dort sukzessiv nichtstrahlende Rekombinationszentren erzeugen könnten.

Mit dem Ziel, den Degradationsprozess in den hergestellten OLEDs zu lokalisieren, wird versuchsweise eine Elektronentransportschicht aus Alq_3 als Puffer zwischen die Ph-PPV- und die NaSt-Schicht platziert. Durch diese Maßnahme soll einerseits die Rekombinationszone verbreitert [204] und andererseits eine mögliche Diffusion von Natrium-Ionen in das Ph-PPV erschwert werden. Eine signifikante Verlängerung der Lebensdauer wäre dann als Indiz dafür zu werten, dass die Degradation tatsächlich eng mit dem Ph-PPV/NaSt-Übergang in Verbindung steht. Das Energieniveau-Diagramm der diesem Versuch zugrunde liegenden ITO/PEDOT:PSS/Ph-PPV/Alq_3/NaSt/Al-Struktur ist in Abb. 3.12 gezeigt. Um den Einfluss der Alq_3-Schichtdicke auf die Lebensdauer zu untersuchen, werden Bauteile mit 25 nm und 10 nm Alq_3 sowie Referenz-OLEDs ohne Alq_3 (0 nm) hergestellt und deren Leuchtdichte über der Zeit bei konstantem Strom gemessen. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Abb. 3.13 zusammengefasst, wobei die Anfangsleuchtdichte im Sinne einer besseren Vergleichbarkeit auf 1 normiert ist.

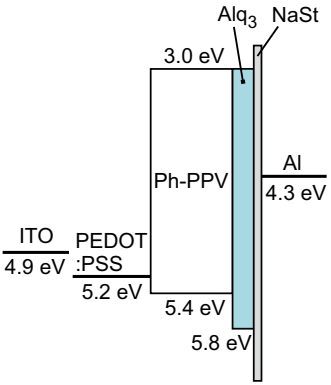

Abbildung 3.12. Energieniveau-Diagramm des ITO/PEDOT:PSS [45 nm]/Ph-PPV [80 nm]/Alq_3 [x nm]/NaSt [2 nm]/Al-Systems im Flachbandfall. Die Dicke x der Alq_3-Pufferschicht (hellblau) wird in diesem Versuch variiert. Abbildung nicht maßstabsgerecht.

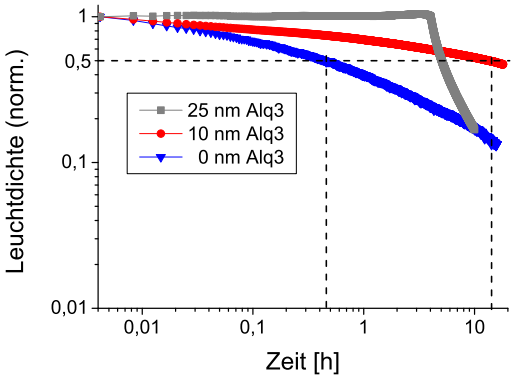

Abbildung 3.13. Leuchtdichte (normiert) des ITO/PEDOT:PSS/Ph-PPV/Alq_3/NaSt/Al-Systems über der Zeit bei unterschiedlichen Alq_3-Schichtdicken in doppeltlogarithmischer Darstellung. Die Anfangsleuchtdichte beträgt ca. 2500 cd m^{-2} für die OLEDs mit 0 nm und 10 nm Alq_3 bzw. 650 cd m^{-2} für die OLED mit 25 nm Alq_3.

Es ist anzumerken, dass die in Abb. 3.13 gezeigten Messergebnisse aufgrund der teilweise unterschiedlichen Anfangsleuchtdichte nur bedingt miteinander verglichen werden können. Trotz dieser Einschränkung ist die Tendenz eindeutig zu erkennen, dass die Lebensdauer der OLEDs mittels einer Pufferschicht aus Alq_3 signifikant erhöht werden kann. So führt das Einfügen einer 10 nm dünnen Alq_3-Schicht im Vergleich zu dem Referenzbauteil bei einer Anfangsleuchtdichte von $2500\,cd\,m^{-2}$ zu einer Verlängerung der T_{50}-Lebensdauer von ca. $^1/_2$ Stunde auf über 10 Stunden. Das Bauteil mit einer 25 nm Alq_3-Schicht zeigt selbst nach mehreren Stunden Dauerbetrieb bei einer Leuchtdichte von $650\,cd\,m^{-2}$ keinerlei sichtbare Degradationserscheinungen. Dem Zeitabschnitt mit nahezu konstanter Leuchtdichte folgt jedoch ein zweiter Zeitabschnitt, der durch eine rapide Abnahme der Helligkeit gekennzeichnet ist. Dieser zweite Zeitabschnitt ist innerhalb der hergestellten Charge reproduzierbar, d.h. der plötzliche Abfall der Leuchtdichte tritt, unterschiedlich stark ausgeprägt, bei mehreren Bauteilen auf. Für eine allgemeine und belastbare Aussage hinsichtlich der Reproduzierbarkeit dieses Effektes fehlt es derzeit jedoch an ausreichend systematischen Untersuchungen. Der Grund hierfür ist, dass die Alq_3-Schicht nach aktuellem Kenntnisstand nur als Provisorium angesehen werden kann, denn der durch sie erzielte Zugewinn an Lebensdauer ist verknüpft mit deutlichen Einbußen bei der Stromeffizienz. So verringert sich die Effizienz der OLED mit 10 nm Alq_3 auf $7\,cd\,A^{-1}$, während das Bauteil mit 25 nm Alq_3 eine Effizienz von lediglich $1\,cd\,A^{-1}$ aufweist. Obwohl die Ursachen für die Verringerung der Effizienz noch ungeklärt sind, kann als Ergebnis dieser Untersuchung festgehalten werden, dass der Degradationsprozess bei den hergestellten OLEDs im Wesentlichen intrinsischer Natur ist, eng mit dem Ph-PPV/NaSt-Übergang im Zusammenhang steht und durch eine geeignete Pufferschicht gehemmt werden kann.

Kapitel 4

Numerische Simulation von OLEDs mit isolierendem Elektroneninjektor

4.1 Einführung

Es hat sich in der Vergangenheit gezeigt, dass Bauteilsimulationen bei der Optimierung von OLEDs sehr hilfreich sein können, weil diese Einblicke in die vielfältigen zugrundeliegenden Injektions- und Transportmechanismen gestatten und somit eine systematische Verbesserung der Bauteileigenschaften ermöglichen [85, 87, 127, 146, 209–218]. Von daher erscheint es wünschenswert, die in Kap. 3 untersuchten Polymer-OLEDs (vgl. Abb. 3.1) ebenfalls mit Hilfe von Simulationen zu optimieren. Aus naheliegenden Gründen werden hierfür zunächst zwei bewährte, kommerzielle Bauteilsimulatoren, SimOLED von Sim4tec [219] sowie ATLAS von Silvaco [220], verwendet. Wie in Abschn. 4.2 gezeigt wird, führt die Arbeit mit beiden Programmen jedoch zu unbefriedigenden Resultaten, weil die für die hergestellten OLEDs charakteristischen Injektionsmechanismen, das direkte Tunneln und das FN-Tunneln, nicht, bzw. in einer für den vorliegenden Fall ungeeigneten Form, implementiert wurden. Aus diesem Grunde wird im Rahmen dieser Arbeit ein numerisches Simulationsmodell entworfen und programmiert, welches auf die speziellen Injektionseigenschaften der untersuchten OLEDs zugeschnitten ist. Dieses Modell wird in Abschn. 4.3 vorgestellt, gefolgt von Abschn. 4.4 mit einer Diskussion der Simulationsergebnisse.

Teile der hier präsentierten Ergebnisse wurden bereits in [178,221] publiziert.

4.2 Simulation mit kommerziellen Simulatoren

Dieser Abschnitt beschreibt den Versuch, die OLED-Struktur nach Abb. 3.1 mit Hilfe der kommerziellen Programme SimOLED und ATLAS zu simulieren. Der Abschnitt ist dabei bewusst kurz gehalten, denn er soll lediglich die im Zuge der Modellierung auftretenden Probleme mit beiden Programmen beleuchten, welche letztlich zu dem Entschluss führten, ein spezielles Simulationsmodell für die untersuchten OLEDs zu entwerfen, das die oben erwähnten Probleme nicht aufweist. Auf der Beschreibung eben diesen Modells in Abschn. 4.3 liegt dann der Schwerpunkt des aktuellen Kapitels.

4.2.1 Simulation mit SimOLED

4.2.1.1 Modifizierte Bauteilstruktur und Energieniveau-Diagramm

Da SimOLED das Tunneln von Ladungsträgern durch einen Isolator nicht unterstützt, wird anstelle der OLED-Struktur nach Abb. 3.1 eine modifizierte Bauteilstruktur gemäß Abb. 4.1 für die Simulationen herangezogen.

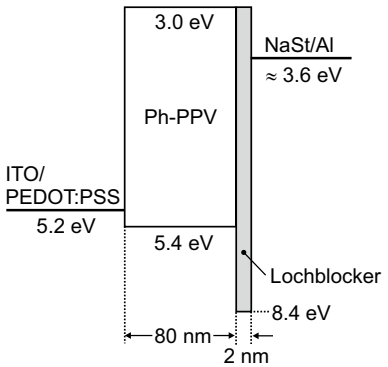

Abbildung 4.1. Bauteilstruktur und Energieniveau-Diagramm für die Simulationen mit SimOLED. Die isolierende NaSt-Schicht wird an den Rand des Simulationsgebietes verlagert und mit der Al-Kathode zu einer NaSt/Al-Doppelschicht-Kathode zusammengefasst. Die Funktion des Lochblockers übernimmt eine 2 nm dünne, organische Halbleiterschicht mit einem niedrigen HOMO-Energieniveau (grau dargestellt). Die ITO-Anode und der PEDOT:PSS-Lochinjektor sind zu einer ITO/PEDOT:PSS-Doppelschicht-Anode zusammengefasst.

Der üblichen Praxis entsprechend [87, 205, 213, 214], wird der Isolator an den Rand des Simulationsgebietes verlagert und mit der Metall-Kathode formal zu einer Doppelschicht-Kathode zusammengefasst, wobei die durch den Isolator hervorgerufene Verbesserung der Elektroneninjektion mittels einer reduzierten Austrittsarbeit der Doppelschicht-Kathode im Vergleich zur reinen Metall-Kathode modelliert wird (so ist z.B. $\phi \approx 3{,}0...3{,}6\,\mathrm{eV}$ für LiF/Al [87, 222] und $\phi \approx 4{,}1...4{,}4\,\mathrm{eV}$ für Al [223]). Die für die Funktion der OLED essentielle Lochblocker-Eigenschaft der NaSt-Schicht wird mit Hilfe einer 2 nm dünnen, organischen Halbleiterschicht modelliert, welche die selben Modellparameter wie Ph-PPV besitzt, mit der einzigen Ausnahme eines um 3 eV niedrigeren HOMO-Energieniveaus.

Aus Gründen, die in Abschn. 4.3.2 genannt werden, können die ITO-Anode und der PEDOT:PSS-Lochinjektor zu einer ITO/PEDOT:PSS-Doppelschicht-Anode zusammengefasst werden, deren Austrittsarbeit gleich der Austrittsarbeit von PEDOT:PSS [184] gesetzt wird.

4.2.1.2 Physikalische Modelle und Modellparameter

Abgesehen von der notwendigen Modifikation auf der Kathodenseite (Abb. 4.1) werden nach Möglichkeit die selben physikalischen Modelle und Modellparameter gewählt wie in dem hier entwickelten, numerischen Simulationsmodell, um einen Vergleich der beiden Ansätze zu ermöglichen. Für Details zur Wahl der physikalischen Modelle und Parameter wird daher auf die Abschnitte 4.3.1 und 4.3.4 verwiesen.

SimOLED unterstützt die folgenden drei Modelle für die Injektion von Ladungsträgern in die organischen Schichten [219]:

1. Ohmsche Injektion: Bei diesem einfachsten der drei Injektionsmodelle wird angenommen, dass zu jedem Zeitpunkt eine ausreichende Anzahl von Ladungsträgern am Kontakt zur Verfügung steht. Dieses Modell ist daher für die vorliegende Arbeit nicht relevant, weil mit ihm die durch die NaSt/Al-Kathode verursachte Limitierung des Stromes nicht modelliert werden kann.

2. Thermionische Injektion (vgl. Abschn. 2.4.1): Dieses Modell wurde aus [75] übernommen und beschreibt die thermisch aktivierte Injektion von Ladungsträgern über eine Energiebarriere, wobei die Effektivität der Injektion exponentiell mit der Höhe der Energiebarriere abnimmt. Die Barrierenhöhe ist durch die Differenz aus der Austrittsarbeit der Elektrode und

dem HOMO- bzw. LUMO-Niveau des organischen Halbleiters gegeben, sie kann jedoch aufgrund des Schottky-Effekts durch das am Kontakt herrschende elektrische Feld abgesenkt werden [36, 224].

3. Tunnelinjektion: Dieses Injektionsmodell geht von einer starken Dotierung des organischen Halbleiters im Bereich des Kontakts aus, so dass die sich ausbildende Energiebarriere so dünn ist, dass sie von den Ladungsträgern durchtunnelt werden kann. Die Effektivität der Injektion hängt bei diesem Modell nicht von der Höhe der Energiebarriere, sondern im Wesentlichen von der Dotierungsdichte am Kontakt ab. Obwohl das Ph-PPV-Polymer bei den hier untersuchten OLEDs nicht (absichtlich) dotiert wurde, soll dieses Injektionsmodell, aufgrund des implementierten Tunneleffekts, für die nachfolgenden Simulationen herangezogen werden.

4.2.1.3 Simulationsergebnisse

Da die Injektionseigenschaften der NaSt/Al-Kathode im Mittelpunkt des Interesses stehen, beschränkt sich dieser Abschnitt auf elektrische Simulationen, d.h. das optische Modul von SimOLED wird nicht genutzt.

Es werden zwei SimOLED-Simulationen zur Bestimmung der Stromdichte-Spannungs (J-U) Charakteristiken durchgeführt. Bei der ersten Simulation wird das thermionische Injektionsmodell aktiviert und es wird von einem undotierten Lochblocker ausgegangen. Die Austrittsarbeit ϕ der NaSt/Al-Kathode wird parametrisch von 3,0 eV bis 3,8 eV variiert. Die sich ergebenden J-U-Kennlinien sind in Abb. 4.2 dargestellt, wobei zu Vergleichszwecken zusätzlich die entsprechenden Messergebnisse eingezeichnet wurden. Eine vollständige Liste der dieser Simulation zugrundeliegenden Modelle und Parameter ist in Anhang B.4 zu finden.

Für die zweite Simulation wird das Modell der Tunnelinjektion aktiviert und für die NaSt/Al-Kathode wird eine Austrittsarbeit von $\phi = 3{,}6\,\mathrm{eV}$ angenommen. Die Donatordichte N_D des Lochblockers wird parametrisch von $10^{12}\,\mathrm{cm}^{-3}$ bis $10^{20}\,\mathrm{cm}^{-3}$ variiert. Die sich ergebenden J-U-Charakteristiken sind in Abb. 4.3 gezeigt. Die für diese Simulation verwendeten Modelle und Parameter sind in Anhang B.5 aufgelistet.

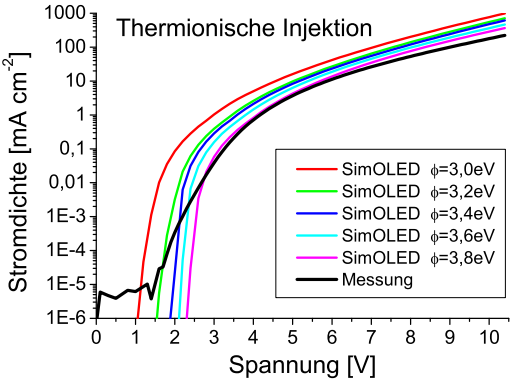

Abbildung 4.2. Ergebnisse der SimOLED-Simulation bei thermionischer Injektion mit der Austrittsarbeit ϕ der NaSt/Al-Kathode als Parameter. Der Lochblocker ist undotiert. Zum Vergleich sind die Messergebnisse ebenfalls dargestellt. Die bei Spannungen unterhalb von $\approx 1{,}2\,\mathrm{V}$ gemessenen, kleinen Leckströme sind in diesem Zusammenhang von untergeordneter Bedeutung und wurden daher bei den Simulationen nicht berücksichtigt.

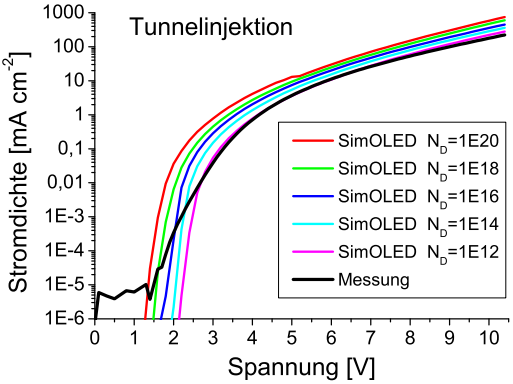

Abbildung 4.3. Ergebnisse der SimOLED-Simulation bei Tunnelinjektion mit der Donatordichte N_D (in cm^{-3}) des Lochblockers als Parameter. Die Austrittsarbeit der NaSt/Al-Kathode beträgt $\phi = 3{,}6\,\mathrm{eV}$. Die entsprechenden Messergebnisse sind zum Vergleich ebenfalls eingezeichnet.

In Abb. 4.2 und Abb. 4.3 zeigt sich eine deutliche Diskrepanz zwischen der gemessenen *J-U*-Kennlinie und den Ergebnissen der SimOLED-Simulationen für Spannungen unterhalb von etwa 2,7 V, weil die Injektionseigenschaften der NaSt/Al-Kathode, die das Bauteilverhalten bei niedrigen Spannungen dominieren, durch SimOLED nicht exakt modelliert werden. Mit steigender Spannung zeigt sich dann eine zunehmende Übereinstimmung zwischen SimOLED-Simulationen und Messwerten, da die kathodenseitige Injektion an Einfluss verliert und der Ladungsträgertransport im Ph-PPV das Verhalten der OLED zunehmend bestimmt. Anhand der gezeigten Simulationsergebnisse wird ersichtlich, dass es nicht möglich ist, die Diskrepanz zu den Messwerten durch Anpassung der injektionsrelevanten Parameter ϕ bzw. N_D zu eliminieren. Es mag zwar u.U. möglich sein, die gemessene *J-U*-Kennlinie durch eine geeignete Änderung der Beweglichkeitsparameter von Ph-PPV besser zu reproduzieren, jedoch hätte diese Maßnahme einen inakzeptablen Einfluss auf die Ladungsträgerbalance und das Rekombinationsprofil innerhalb der OLED.

Abschließend lässt sich sagen, dass SimOLED zwar bekanntermaßen ein ausgereifter und mächtiger Simulator mit einem breiten Anwendungsspektrum ist. Für den Spezialfall der hier untersuchten OLEDs liefert SimOLED jedoch inakzeptable Ergebnisse, weil die benötigten physikalischen Modelle, das direkte Tunneln und das FN-Tunneln, nicht implementiert wurden. Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang, dass beide Tunnelmodelle in dem bewährten OLED-Simulator SETFOS von Fluxim ebenfalls fehlen, weshalb dieses Programm nicht weiter auf seine Eignung hin überprüft wurde.

4.2.2 Simulation mit ATLAS

4.2.2.1 Bauteilstruktur und Energieniveau-Diagramm

Aufgrund der in Abschn. 4.2.1 beschriebenen Probleme mit SimOLED wird auf den Vielzweck-Bauteilsimulator ATLAS von Silvaco zurückgegriffen, da dieser alle relevanten physikalischen Modelle beinhaltet, inklusive das Tunneln von Ladungsträgern durch einen Isolator [220]. Aus diesem Grunde kann für die ATLAS-Simulationen die in Abb. 4.4 gezeigte Bauteilstruktur herangezogen werden, in der ein idealer Isolator verwendet wird, um den NaSt-Elektroneninjektor zu modellieren.

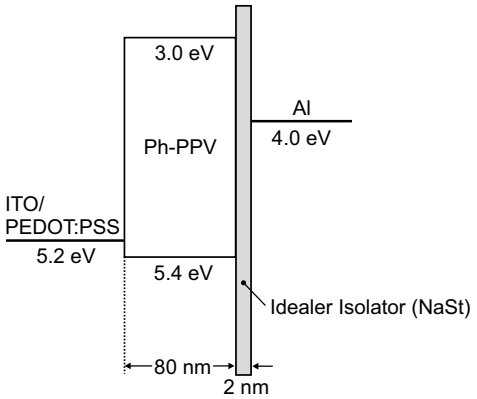

Abbildung 4.4. Bauteilstruktur und Energieniveau-Diagramm für die Simulationen mit ATLAS. Die NaSt-Schicht wird durch einen idealen Isolator (grau) repräsentiert. Die ITO- und die PEDOT:PSS-Schicht sind zu einer ITO/PEDOT:PSS-Doppelschicht-Anode zusammengefasst.

4.2.2.2 Physikalische Modelle und Modellparameter

Abgesehen von dem Modell für das direkte Tunneln werden die selben physikalischen Modelle und Modellparameter gewählt wie in dem hier entwickelten, numerischen Simulationsmodell. Für Details zur Wahl der physikalischen Modelle und Parameter wird daher auf die Abschnitte 4.3.1 und 4.3.4 verwiesen. Eine vollständige Liste der für die Simulation mit ATLAS verwendeten Parameter, sowie nähere Informationen zur Wahl der Tunnelparameter, sind in Anhang B.3 zu finden.

4.2.2.3 Simulationsergebnisse

Wie in Abb. 4.5 zu erkennen ist, stimmen gemessene und mit ATLAS simulierte J-U-Kennlinien sehr gut überein, sofern man bei Betriebsspannungen $< 2{,}7\,\mathrm{V}$ das Modell für das direkte Tunneln verwendet und andernfalls das Modell für das FN-Tunneln.

Die Simulationsprozedur mit ATLAS ist jedoch unbefriedigend, weil die beiden o.g. Tunnelmodelle unterschiedliche Parametersätze benötigen, die aus Konsistenzgründen aneinander angepasst werden müssen. Hinzu kommt, dass jeweils immer nur eines der beiden Modelle zur Zeit aktiviert sein kann, d.h. es ist nicht möglich, mit nur einem Simulationsdurchlauf den gesamten Spannungsbereich

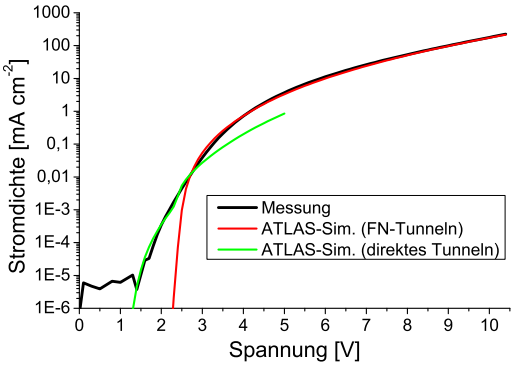

Abbildung 4.5. Vergleich zwischen gemessenen *J*-*U*-Kennlinien und ATLAS-Simulationen. Die Simulationen wurden mit den physikalischen Modellen für das FN-Tunneln sowie für das direkte Tunneln durchgeführt.

0...10 V abzudecken, da ein automatischer Übergang vom direkten Tunneln zum FN-Tunneln von ATLAS nicht unterstützt wird. Dieses Manko lässt sich dadurch erklären, dass die beiden Tunnelmodelle in ATLAS auf komplett unterschiedliche Weise implementiert wurden. Während das Modell für das direkte Tunneln auf einem Schrödinger-Solver (d.h. einem Algorithmus zur Lösung der Schrödinger-Gleichung) basiert [220], verwendet das FN-Modell einfach die FN-Approximation (3.1) zur Berechnung des Tunnelstromes.

Das Ziel des nachfolgenden Abschnitts ist es daher, ein numerisches Simulationsmodell für die untersuchten OLEDs zu entwickeln, das neben allen relevanten physikalischen Modellen insbesondere nur ein einziges, für beide Tunnelmechanismen gültiges Kompaktmodell verwendet. Dieses Kompaktmodell soll ohne Schrödinger-Solver auskommen, einen einheitlichen Parametersatz verwenden und zudem einem automatischen, stetigen Übergang zwischen beiden Tunnelmechanismen erlauben.

4.3 Simulationsmodell

4.3.1 Ladungstransport und Rekombination

4.3.1.1 Zentrales Differentialgleichungssystem

Um das Transportverhalten eines Halbleiterbauelements in Abhängigkeit von dessen geometrischer Struktur sowie von den Materialparametern und den Betriebsbedingungen simulieren zu können, benötigt man ein mathematisches Modell, das die zugrundeliegenden physikalischen Vorgänge mit hinreichender Genauigkeit beschreibt. Das einfachste für diesen Zweck geeignete Modell, das sog. Drift-Diffusionsmodell, besteht aus drei partiellen Differentialgleichungen, und zwar aus der Poisson-Gleichung (4.1) sowie aus den beiden Kontinuitätsgleichungen für Elektronen (4.2) und Löcher (4.3)

$$\operatorname{div}(\varepsilon \operatorname{grad} \psi) = -\rho \tag{4.1}$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{q} \operatorname{div} \vec{J}_n - R \tag{4.2}$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{1}{q} \operatorname{div} \vec{J}_p - R \,. \tag{4.3}$$

In diesem Gleichungssystem, das sich unmittelbar aus den Maxwell-Gleichungen ableiten lässt (siehe z.B. [225]), ist ψ das elektrostatische Potenzial, ρ die Ladungsdichte, n die Dichte freier Elektronen, p die Dichte freier Löcher, $\vec{J}_n$ die Elektronenstromdichte, $\vec{J}_p$ die Löcherstromdichte, R die Netto-Rekombinationsrate[1], q die Elementarladung und ε das Produkt aus der relativen Dielektrizitätszahl ε_r und der Dielektrizitätszahl des Vakuums ε_0. Im allgemeinen Fall anisotroper Materialien hat ε den Charakter eines Tensors zweiten Ranges.

Die Ladungsdichte ρ in der Poisson-Gleichung (4.1) setzt sich zusammen aus: a) den Dichten n und p der freien Ladungsträger, b) der Dichte der in Fallenzuständen gefangenen Ladungsträger und c) der Dichte ionisierter Dotieratome. Vernachlässigt man die in Fallenzuständen gefangenen Ladungsträger (eine Begründung hierfür folgt in Abschn. 4.3.1.5) und nimmt man zudem die

[1] Die Netto-Rekombinationsrate R berücksichtigt Generations- und Rekombinationsprozesse von Ladungsträgern. Bei überwiegender Rekombination ist $R > 0$, im thermodynamischen Gleichgewicht ist $R = 0$ und bei überwiegender Generation ist $R < 0$.

vollständige Ionisierung aller Dotieratome an, so gilt für die Ladungsdichte der folgende Ausdruck

$$\rho = q\,(p - n + C) \tag{4.4}$$

mit der Netto-Dotierungsdichte C (die gleich der Differenz aus Donator- und Akzeptordichte ist, d.h. $C = N_D - N_A$). Geht man weiterhin von einem isotropen Material aus, so ist die Dielektrizitätszahl ε ein Skalar. Beschränkt man sich zudem auf eindimensionale Strukturen mit der Ortskoordinaten x, so ergibt sich schließlich für die Poisson-Gleichung

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} = -\frac{q}{\varepsilon}(p - n + C)\ . \tag{4.5}$$

Die in den Kontinuitätsgleichungen (4.2) und (4.3) enthaltenen Stromdichten $\vec{J_n}$ und $\vec{J_p}$ lassen sich aufteilen in einen Drift- und einen Diffusionsanteil. Im eindimensionalen Fall gilt mit der elektrischen Feldstärke E, den Beweglichkeiten μ_n und μ_p der Elektronen und Löcher sowie mit den entsprechenden Diffusionskoeffizienten D_n und D_p [36]

$$J_n = q\mu_n nE + qD_n \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x} \tag{4.6}$$

$$J_p = q\mu_p pE - qD_p \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x}\ . \tag{4.7}$$

Beschränkt man sich auf zeitunabhängige Simulationen ($\partial/\partial t = 0$), so nehmen die Kontinuitätsgleichungen (4.2) und (4.3) mit (4.6), (4.7) und $E = -\,\mathrm{d}\psi/\,\mathrm{d}x$ schließlich die folgende Form an

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(-\mu_n n \frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x} + D_n \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}) = R \tag{4.8}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(+\mu_p p \frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x} + D_p \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x}) = R\ . \tag{4.9}$$

Das Differentialgleichungssystem (4.5), (4.8) und (4.9) stellt das Kernstück des zu entwickelnden Simulationsmodells dar. Mit Hilfe der in Abschn. 4.3.5 beschriebenen, numerischen Lösungsmethoden wird die örtliche Verteilung der drei Unbekannten $\psi(x)$, $n(x)$ und $p(x)$ berechnet, die auch als Zustandsvariablen des Systems angesehen werden können, da sie den elektronischen Zustand des zu simulierenden Halbleiterbauelements vollständig beschreiben und sich alle weiteren unbekannten Größen aus diesen Zustandsvariablen ableiten lassen.

4.3.1.2 Rekombinationsmodell

In ungeordneten organischen Halbleitern ist die Langevin-Rekombination der dominierende Rekombinationsprozess, wie in Abschn. 2.5 gezeigt wurde. Für die Langevin-Rekombinationsrate gilt [226]

$$R_L = \frac{q}{\varepsilon}(\mu_n + \mu_p)(np - n_i^2) \tag{4.10}$$

mit der intrinsischen Ladungsträgerdichte n_i gemäß (2.4). Neben der Langevin-Rekombination wurde in organischen Halbleitern zusätzlich die i.d.R. nichtstrahlende[2] und durch Fallenzustände verursachte Shockley–Read–Hall (SRH)-Rekombination nachgewiesen [57, 227]. Da diese jedoch nur bei niedrigen Spannungen eine Rolle spielt und zudem keinen Einfluss auf die Lichtausbeute hat [226], findet die SRH-Rekombination, ebenso wie die Auger-Rekombination [21, 57], in dieser Arbeit keine Berücksichtigung, d.h. es gilt $R = R_L$.

4.3.1.3 Beweglichkeitsmodell

Der Hopping-Transport in ungeordneten Materialien hat einen grundlegenden Einfluss auf die Beweglichkeit der Ladungsträger. Aus diesem Grunde wurden in der Vergangenheit erhebliche Anstrengungen darauf verwendet, Beweglichkeitsmodelle zu entwickeln, die dieser Tatsache Rechnung tragen. Dies führte im Jahr 1993 zu dem Gaussian Disorder Model (GDM) von Bässler [45], das die Berechnung der Beweglichkeit μ in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke E, der Temperatur T, der energetischen Unordnung σ sowie der räumlichen Unordnung Σ gestattet (vgl. Abschn. 2.3.2). Bei Vernachlässigung von Temperatureffekten lässt sich die GDM-Beziehung (2.3) in der Poole-Frenkel-artigen Form für Elektronen bzw. Löcher

$$\mu_n(E) = \mu_{0,n} \exp\left(\sqrt{\frac{E}{E_{0,n}}}\right) \quad \text{bzw.} \tag{4.11}$$

$$\mu_p(E) = \mu_{0,p} \exp\left(\sqrt{\frac{E}{E_{0,p}}}\right) \tag{4.12}$$

darstellen, die bei der Simulation von organischen Halbleiterbauelementen häufig Verwendung findet [78, 87, 211, 213, 214, 218, 228, 229]. In (4.11) bzw. (4.12) sind

[2] Für Sonderfälle strahlender Shockley–Read–Hall-Rekombination siehe z.B. [57, 227].

die Nullfeldbeweglichkeit $\mu_{0,n}$ bzw. $\mu_{0,p}$ sowie die charakteristische Feldstärke $E_{0,n}$ bzw. $E_{0,p}$ Materialparameter.

4.3.1.4 Gültigkeit von Boltzmann-Statistik und Einstein-Beziehung

Eng verknüpft mit dem Thema Beweglichkeit ist die in der Literatur kontrovers diskutierte Frage, ob ungeordnete organische Halbleiter als entartet oder nicht entartet anzusehen sind [230–236]. Diese Arbeit folgt der Argumentation von Neumann et al. [233] und Wetzelaer et al. [235] und geht von einer Nichtentartung aus, so dass die klassische Einstein-Beziehung [230]

$$\frac{D_n}{\mu_n} = \frac{kT}{q} \qquad \text{bzw.} \qquad \frac{D_p}{\mu_p} = \frac{kT}{q} \tag{4.13}$$

auch für organische Halbleiter Gültigkeit besitzt. Für nicht entartete Halbleiter gilt zudem in guter Näherung die Boltzmann-Statistik, so dass Ladungsträgerdichten und Potenziale wie folgt miteinander verknüpft sind [36]

$$n = n_i \exp\left(\frac{q}{kT}(\psi - \varphi_n)\right) \quad \text{bzw.} \tag{4.14}$$

$$p = n_i \exp\left(\frac{q}{kT}(\varphi_p - \psi)\right) , \tag{4.15}$$

wobei φ_n bzw. φ_p die Quasi-Fermipotenziale für Elektronen bzw. Löcher sind.

4.3.1.5 Berücksichtigung von Fallenzuständen

Tsai et al. [215] haben gezeigt, dass Fallenzustände, sofern deren Dichte einen kritischen Wert überschreitet, die *J-U* Charakteristik, die Lage der Rekombinationszone, die Ladungsträgerbalance (und somit die Effizienz), das Zeitverhalten und sogar die Farbe des emittierten Lichts einer OLED signifikant beeinflussen können. Trotz dieser Tatsache ist in der Literatur zur OLED-Simulation keine einheitliche Linie hinsichtlich der Berücksichtigung von Haftstellen erkennbar. Während in [87, 209, 210, 214, 217] Haftstellen in das Simulationsmodell implementiert wurden, bleiben sie in [85, 213, 216, 218] gänzlich unberücksichtigt. Dies lässt darauf schließen, dass es vom Einzelfall, d.h. insbesondere von den verwendeten Materialien und der Schichtenfolge abhängt, ob eine Implementierung der entsprechenden Modelle notwendig ist oder nicht.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten OLEDs werden die Fallenzustände nicht berücksichtigt, denn bei dem verwendeten Lichtemitter handelt es sich um ein PPV-Derivat, das als frei von Lochfallen angesehen werden kann [237–240]. Die Elektronenfallen werden die Bauteileigenschaften ebenfalls kaum beeinflussen, da zu erwarten ist, dass die überwiegende Mehrzahl der von der Kathode injizierten Elektronen unmittelbar am Ph-PPV/NaSt-Übergang mit den dort akkumulierten Löchern rekombiniert, so dass die Elektronendichte im Innern des Emitters relativ gering sein wird, d.h. der Strom wird dort im Wesentlichen durch Löcher getragen.

4.3.2 Simulationsgebiet und Randbedingungen

Für die numerische Simulation muss das Simulationsgebiet festgelegt werden, das die Bauteilgeometrie der OLED repräsentiert. Zudem müssen die Bedingungen an den Rändern des Simulationsgebietes vorgegeben werden. Folgende Vorüberlegungen sind für die Festlegung des Simulationsgebietes maßgeblich:

- Da die Schichtdicke des PEDOT:PSS-Lochinjektors nur einen geringen Einfluss auf die Eigenschaften der OLED hat [39], können die ITO-Anode und die PEDOT:PSS-Schicht formal zu einer ITO/PEDOT:PSS Doppelschicht-Anode zusammengefasst werden [241]. Dies bedeutet, dass die PEDOT:PSS-Schicht an den Rand des Simulationsgebietes verlagert wird und somit das zu simulierende System nur über eine Randbedingung beeinflusst.

- Im Gegensatz dazu hat die Schichtdicke des NaSt-Elektroneninjektors einen erheblichen Einfluss auf den Elektronen-Tunnelstrom und somit auf die Ladungsträgerbalance im Bauteil, wie aus Abschn. 3.4.1 ersichtlich wurde. Hinzu kommt, dass die NaSt-Schicht neben der Elektroneninjektion zusätzlich die Funktion eines Lochblockers zu erfüllen hat. Das bedeutet, dass die elektronischen Verhältnisse im Bereich der NaSt-Schicht für die Funktion der OLED von zentraler Bedeutung sind. Aus diesem Grund kann die NaSt-Schicht nicht einfach, der üblichen Praxis entsprechend [87, 205, 213, 214], mit der Al-Kathode zu einer Doppelschicht-Kathode zusammengefasst und an den Rand des Simulationsgebietes ausgelagert werden.

Die obigen Überlegungen führen auf das in Abb. 4.6 gezeigte, eindimensionale Simulationsgebiet, das aus den Teilgebieten G_1 und G_2, dem Übergang Ü zwischen beiden Teilgebieten sowie aus den Rändern R_1 und R_2 besteht. Das

Teilgebiet G_1 mit der Dicke $x_1 = 80\,\text{nm}$ entspricht der Emitterschicht der OLED. Der Emitter (Ph-PPV) wird als Halbleiter modelliert, d.h. im Teilgebiet G_1 gilt das Differentialgleichungssystem (4.5), (4.8) und (4.9). Das Teilgebiet G_2 mit der Dicke $x_2 - x_1 = 2\,\text{nm}$ wird dem Elektroneninjektor zugeordnet. Im Gegensatz zum Emitter wird der Elektroneninjektor (NaSt) als idealer Isolator modelliert, so dass im Teilgebiet G_2 nur die Laplace-Gleichung, d.h. (4.5) mit $\rho = 0$, gelöst werden muss. Die Ränder R_1 und R_2, der Halbleiter-Isolator-Übergang Ü sowie die zugehörigen Randbedingungen für das elektrostatische Potenzial $\psi(x)$ und die Ladungsträgerdichten $n(x)$ und $p(x)$ werden in den folgenden Unterabschnitten detailliert behandelt.

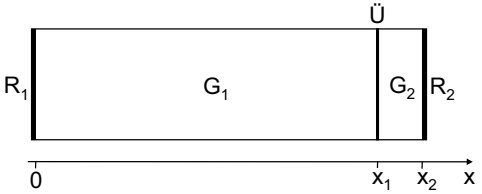

Abbildung 4.6. Eindimensionales Simulationsgebiet, das aus den Teilgebieten G_1 und G_2, dem Übergang Ü zwischen beiden Teilgebieten sowie den Rändern R_1 und R_2 besteht.

4.3.2.1 Anodenkontakt

Der Rand R_1 des in Abb. 4.6 gezeigten Simulationsgebietes entspricht der ITO/PEDOT:PSS Doppelschicht-Anode, deren Austrittsarbeit gleich der Austrittsarbeit von PEDOT:PSS gesetzt wird, d.h. $\phi_A = 5{,}2\,\text{eV}$ [184]. Der Anodenkontakt wird durch einen Schottky-Kontakt [224] modelliert. Da die exakte Modellierung von Schottky-Kontakten jedoch außerordentlich komplex und schwierig ist [225], wird an dieser Stelle das stark vereinfachte Modell von Nylander et al. [242] verwendet. Demzufolge gilt an der Stelle $x = 0$ die folgende Dirichlet-Randbedingung[3] für das elektrostatische Potenzial

$$\psi(0) = U_A - \psi_S \tag{4.16}$$

mit der von außen angelegten Anodenspannung U_A und dem Oberflächenpotenzial ψ_S des Schottky-Kontakts. Hinsichtlich des Oberflächenpotenzials gibt es

[3] Eine Übersicht der gebräuchlichsten Randbedingungen ist z.B. in [225] zu finden.

in der Literatur [220, 242, 243] widersprüchliche Angaben. Aus diesem Grunde wurde die hier verwendete Beziehung

$$\psi_S = \frac{1}{q}\left[\phi - \chi - \frac{W_G}{2} - \frac{kT}{2}\ln\frac{N_{LUMO}}{N_{HOMO}}\right] \tag{4.17}$$

im Anhang A.1 hergeleitet, wobei W_G, N_{LUMO}, N_{HOMO} sowie die Elektronenaffinität χ Materialparameter von Ph-PPV sind und $\phi = \phi_A = 5{,}2\,\mathrm{eV}$ ist.

Aus dem in Abb. 3.1b gezeigten Energieniveau-Diagramm der OLED wird ersichtlich, dass Löcher, die aus der Doppelschicht-Anode in das HOMO des Ph-PPV injiziert werden, eine Energiebarriere von 0,2 eV zu überwinden haben. Gemäß [75, 78] können Kontakte mit einer Injektionsbarriere von weniger als 0,3...0,4 eV für praktische Zwecke als ohmsch angesehen werden, was bedeutet, dass der Anodenkontakt den Ladungsträgertransport in der OLED nicht limitiert. Aus diesem Grunde wird anstelle eines in diesem Zusammenhang üblicherweise verwendeten, thermionischen Injektionsmodells (z.B. [75, 77, 244]) mit gemischten Randbedingungen ein stark vereinfachtes Modell gemäß [220] mit reinen Dirichlet-Randbedingungen verwendet. Bei diesem Modell sind die Quasi-Fermipotenziale am anodenseitigen Rand gleich der angelegten Spannung, d.h.

$$\varphi_n(0) = \varphi_p(0) = U_A\ , \tag{4.18}$$

so dass die dortigen Trägerdichten, $n(0)$ bzw. $p(0)$, auf ihre Quasi-Gleichgewichtswerte fixiert werden. Mit (4.14), (4.15), (4.16) und (4.18) ergeben sich schließlich die Randbedingungen für die Trägerdichten

$$n(0) = n_i \exp\left(-\frac{q}{kT}\,\psi_S\right) \quad \text{bzw.} \tag{4.19}$$

$$p(0) = n_i \exp\left(+\frac{q}{kT}\,\psi_S\right)\ . \tag{4.20}$$

4.3.2.2 Kathodenkontakt

Der Rand R_2 des in Abb. 4.6 dargestellten Simulationsgebietes entspricht dem Kathodenkontakt der OLED, der einen Metall-Isolator-Kontakt darstellt. Bei diesem Kontakttyp wird in Übereinstimmung mit [220, 245] für das elektro-

statische Potenzial die gleiche Randbedingung angesetzt wie für den Schottky-Kontakt, d.h. an der Stelle $x = x_2$ gilt für das Potenzial

$$\psi(x_2) = U_K - \psi_S \tag{4.21}$$

mit der von außen angelegten Kathodenspannung U_K (die im Folgenden stets gleich 0 V ist) und dem Oberflächenpotenzial ψ_S gemäß (4.17), wobei ϕ in diesem Fall gleich der Austrittsarbeit ϕ_K der Kathode ist. Die Ladungsträgerdichten am Metall-Isolator-Kontakt werden, wie im gesamten Isolator, auf null fixiert, d.h. es gelten die Dirichlet-Randbedingungen

$$n(x_2) = p(x_2) = 0 \; . \tag{4.22}$$

4.3.2.3 Halbleiter-Isolator-Übergang

Der Halbleiter-Isolator-Übergang Ü des in Abb. 4.6 gezeigten Simulationsgebietes entspricht dem Ph-PPV/NaSt-Übergang der zu simulierenden OLED. Die Randbedingung für das elektrostatische Potenzial an der Stelle $x = x_1$ ergibt sich unmittelbar aus dem Gauss'schen Gesetz, das in differentieller Form und unter Annahme einer vernachlässigbaren Grenzflächenladung geschrieben werden kann als [225]

$$\varepsilon_{HL} \frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x}(x_1 - \delta) - \varepsilon_{iso} \frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x}(x_1 + \delta) = 0 \tag{4.23}$$

mit $\delta \to 0$, wobei ε_{HL} die relative Dielektrizitätszahl des Halbleiters (Ph-PPV) und ε_{iso} die relative Dielektrizitätszahl des Isolators (NaSt) ist.

Vernachlässigt man kathodenseitig die thermionische Injektion sowie die Oberflächenrekombination am Halbleiter-Isolator-Übergang, so sind die an der Stelle $x = x_1$ in den Halbleiter hinein fließenden Ströme ausschließlich Tunnelströme, d.h. für die Ladungsträgerdichten gelten die Neumann-Randbedingungen

$$J_n(x_1) = J_{T,n} \quad \text{bzw.} \tag{4.24}$$

$$J_p(x_1) = J_{T,p} \tag{4.25}$$

mit den Tunnelstromdichten $J_{T,n}$ bzw. $J_{T,p}$ für Elektronen bzw. Löcher. Zur Berechnung der Tunnelströme wird das Kompaktmodell von Schuegraf et al. [246–248] herangezogen, das die FN-Approximation (3.1), die nur für dreieckförmige Energiebarrieren gültig ist, so erweitert, dass sie auch für das direkte Tunneln

durch trapezförmige Energiebarrieren verwendet werden kann. In diesem Modell gilt für die Elektronen-Tunnelstromdichte

$$J_{T,n} = \frac{a_n}{c_{1,n}\,\phi_{b,n}} E^2 \exp\left(-\frac{c_{2,n}\,b_n\,\phi_{b,n}^{3/2}}{E}\right), \tag{4.26}$$

wobei E die elektrische Feldstärke im Isolator ist und a_n und b_n zwei (schwach) materialabhängige Konstanten sind, die im Wesentlichen von der effektiven Masse der tunnelnden Elektronen abhängen[4]. In (4.26) sind

$$c_{1,n} = \left(1 - \sqrt{1 - \frac{qU_{iso}}{\phi_{b,n}}}\right)^2 \quad \text{und} \tag{4.27}$$

$$c_{2,n} = 1 - \left(1 - \frac{qU_{iso}}{\phi_{b,n}}\right)^{3/2} \tag{4.28}$$

zwei Korrekturfaktoren, die für den Bereich des direkten Tunnelns ($qU_{iso} < \phi_{b,n}$, siehe Abb. 3.11) gültig sind. Im Bereich des FN-Tunnelns ($qU_{iso} > \phi_{b,n}$) gilt hingegen $c_{1,n} = c_{2,n} = 1$, so dass sich der Ausdruck (4.26) mit

$$A_n = \frac{a_n}{\phi_{b,n}} \qquad \text{und} \tag{4.29}$$

$$B_n = b_n\,\phi_{b,n}^{3/2} \tag{4.30}$$

auf die FN-Approximation (3.1) reduziert. Für Löcher gelten mit der Energiebarriere $\phi_{b,p}$[5] und den Materialparametern a_p bzw. b_p analoge Beziehungen für die Tunnelstromdichte $J_{T,p}$ und die Korrekturfaktoren $c_{1,p}$ bzw. $c_{2,p}$.

4.3.3 Exzitonen und Lichtemission

4.3.3.1 Kontinuitätsgleichung für Singulett-Exzitonen

Die Langevin-Rekombination führt zur Bildung von Singulett- und Triplett-Exzitonen, die entsprechend ihrer charakteristischen Diffusionskoeffizienten durch den organischen Emitter diffundieren können, bis sie zerfallen. Zur Berechnung

[4] Für eine Herleitung von Gl. (4.26) sowie für Details zu den darin enthaltenen Parametern siehe [248].

[5] $\phi_{b,p}$ ist die Höhe der Energiebarriere für Löcher zwischen dem Ferminiveau in der Kathode und der Valenzbandkante des Isolators.

der Lichtemission werden im Rahmen dieser Arbeit jedoch nur die Singulett-Exzitonen berücksichtigt, da Triplett-Exzitonen in einem undotierten, fluoreszierenden Emitter wie Ph-PPV nichtstrahlend zerfallen [112, 209, 249]. Zur Berechnung der örtlichen Verteilung der Singulett-Exzitonendichte $S(x)$ aus der örtlichen Verteilung der Langevin-Rekombinationsrate $R_L(x)$ im stationären Fall (d.h. $\partial/\partial t = 0$) wird die Kontinuitätsgleichung [213]

$$\eta_{S/T}\, R_L + D_S \frac{\mathrm{d}^2 S}{\mathrm{d}x^2} - \frac{S}{\tau_S} = 0 \tag{4.31}$$

verwendet. Darin ist $\eta_{S/T} = 25\%$ die Exzitonenbildungseffizienz [112, 133] und D_S der Diffusionskoeffizient der Singulett-Exzitonen, der sich gemäß $D_S = L_{DS}^2/\tau_S$ aus der Diffusionslänge L_{DS} und der Lebensdauer τ_S der Singulett-Exzitonen berechnen lässt. Der erste Term auf der linken Seite der Kontinuitätsgleichung (4.31) repräsentiert die Generation, der zweite Term die Diffusion und der dritte Term den Zerfall der Singulett-Exzitonen mit der Zerfallsrate S/τ_S.

4.3.3.2 Exzitonen-Auslöschungsprozesse und Randbedingungen

Exzitonen-Auslöschung an den Elektroden

Da bekannt ist, dass die PEDOT:PSS-Anode eine nichtstrahlende Auslöschung (engl. quenching) von Exzitonen bewirkt [250,251], die ähnlich effektiv sein kann wie bei Verwendung einer Metall-Elektrode [252], wird die anodenseitige Randbedingung für (4.31) wie folgt gewählt

$$S(0) = 0\,, \tag{4.32}$$

d.h. es wird angenommen, dass alle an der PEDOT:PSS/Ph-PPV-Grenzschicht befindlichen Singulett-Exzitonen ausgelöscht werden [253, 254]. Diese vereinfachende Annahme für die anodenseitige Randbedingung ist für die Simulationsergebnisse jedoch unkritisch, da anzunehmen ist, dass sich die Rekombinationszone und die Emissionszone am kathodenseitigen Rand des Emitters befinden und daher die Dichte der Singulett-Exzitonen im Bereich der Anode relativ ge-

ring ist[6]. Die Randbedingung für den Ph-PPV/NaSt-Übergang an der Stelle $x = x_1$ lautet in Übereinstimmung mit [253, 254]

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}x}(x_1) = 0 \,, \tag{4.33}$$

d.h. der Exzitonenfluss in den Isolator ist null und es wird davon ausgegangen, dass die isolierende Pufferschicht aus NaSt die Exzitonen-Auslöschung an der Al-Kathode vollständig unterbindet [167, 192, 256].

Weitere Auslöschungsmechanismen

Neben der Exzitonen-Auslöschung an den Elektroden sind weitere Auslöschungsmechanismen bekannt. So kann z.B. die Wechselwirkung von Exzitonen mit Ladungsträgern sowie mit anderen Exzitonen ebenfalls zur Auslöschung führen [209, 214, 219]. Da diese Verlusteffekte jedoch hauptsächlich für die langlebigen Triplett-Exzitonen relevant sind [133, 142], werden sie im Rahmen dieser Arbeit nicht gesondert modelliert.

4.3.3.3 Berechnung der Lichtemission

Zur Berechnung der Lichtemission wird die örtliche Verteilung der Photonengenerationsrate $G_{ph}(x) = \eta_{rad}\, S(x)/\tau_S$ ermittelt, wobei $S(x)/\tau_S$ die örtliche Verteilung der Zerfallsrate der Singulett-Exzitonen beschreibt und η_{rad} die Strahlungseffizienz des Emitters ist, die den Anteil der strahlend, d.h. unter Erzeugung eines Photons, zerfallenden Singulett-Exzitonen angibt (vgl. Abschn. 2.6). Geht man zunächst von monochromatischem Licht aus, dessen Wellenlänge λ_p dem Emissionsmaximum des Emitters entspricht, so gilt für die Energie eines Photons $W_{ph} = hc/\lambda_p$ [33]. Die interne[7] spezifische Ausstrahlung M_e erhält man schließlich durch Integration der Photonengenerationsrate $G_{ph}(x)$ über der Ortskoordinaten x und Multiplikation mit der Photonenenergie W_{ph}, wobei die

[6] Da zu erwarten ist, dass sich die Rekombinationszone auf die unmittelbare Umgebung des kathodenseitigen Ph-PPV/NaSt-Übergangs beschränkt, wo injizierte Elektronen und akkumulierte Löcher aufeinander treffen, werden aufgrund ihrer geringen Diffusionslänge von $L_{DS} \approx 4\,\mathrm{nm}$ [255] nur relativ wenige Singulett-Exzitonen durch den 80 nm dicken Emitter hindurch diffundieren und die PEDOT:PSS-Anode erreichen.

[7] Das Attribut 'intern' bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die optischen Verluste bei der Auskopplung des Lichts noch nicht berücksichtigt sind.

Integrationsgrenzen durch die Schichtdicke des Emitters gegeben sind (Teilgebiet G_1 in Abb. 4.6):

$$M_e \;=\; W_{ph} \int\limits_{x=0}^{x_1} G_{ph}(x)\,\mathrm{d}x \;=\; \frac{hc}{\lambda_p} \int\limits_{x=0}^{x_1} \eta_{rad} \frac{S(x)}{\tau_S}\,\mathrm{d}x\;. \tag{4.34}$$

Zwecks einer besseren Vergleichbarkeit mit den Messergebnissen aus Kap. 3 werden jedoch anstelle der radiometrischen Größe M_e photometrische Größen wie z.B. die Leuchtdichte L_v benötigt. Aus diesem Grunde müssen im Folgenden die wellenlängenabhängige Empfindlichkeit des menschlichen Auges sowie die in der OLED auftretenden optischen Verluste bei der Lichtauskopplung mit in die Berechnung einbezogen werden. Durch Gewichtung der spektralen Verteilung der spezifischen Ausstrahlung $M_{e,\lambda}(\lambda) = \mathrm{d}M_e/\,\mathrm{d}\lambda$ (Emissionsspektrum) mit der spektralen Hellempfindlichkeitskurve $V(\lambda)$ des menschlichen Auges wird die spezifische Lichtausstrahlung M_v wie folgt berechnet [33]

$$M_v = K_m \int\limits_{380\,\mathrm{nm}}^{780\,\mathrm{nm}} M_{e,\lambda}(\lambda)\,V(\lambda)\,\mathrm{d}\lambda = K\,M_e\;. \tag{4.35}$$

In (4.35) ist $K_m = 683\,\mathrm{lm\,W^{-1}}$ der Maximalwert des photometrischen Strahlungsäquivalents bei Tagessehen und K das (implizit gegebene) photometrische Strahlungsäquivalent, das sich aus dem Emissionsspektrum des Lichtemitters und der Hellempfindlichkeitskurve des menschlichen Auges bestimmen lässt. Details zur Berechnung von K sind im Anhang A.2 zu finden.

Zur Bestimmung der optischen Verluste wird anstelle eines detaillierten, strahlenoptischen Modells [87, 127, 146] die Abschätzung (2.14) aus Abschn. 2.7 herangezogen. Ist der Brechungsindex des organischen Lichtemitters n_{org} größer als 1,6, so vereinfacht sich (2.14) zu

$$\eta_{out} \approx \frac{1}{2\,n_{org}^2} \tag{4.36}$$

in Übereinstimmung mit dem Ergebnis von Greenham et al. [144, 257]. Unter der vereinfachenden Annahme einer idealen Lambert'schen Abstrahlcharakteristik sind spezifische Lichtausstrahlung und Leuchtdichte lediglich über den Faktor

$\pi\,\mathrm{sr}$ miteinander verknüpft [209], so dass die Leuchtdichte L_v unter Berücksichtigung der Auskoppeleffizienz mit Hilfe der linearen Beziehung

$$L_v = \eta_{out}\,\frac{1}{\pi\,\mathrm{sr}}\,K\,M_e \tag{4.37}$$

aus der (internen) spezifischen Ausstrahlung M_e berechnet werden kann.

4.3.4 Modellparameter

Die für die numerischen Simulationen verwendeten Modellparameter wurden mehrheitlich der Literatur entnommen und sind, mit entsprechenden Quellenangaben versehen, im Anhang B.1 tabellarisch zusammengefasst. Schätzwerte sind in der Tabelle mit einem 'S' gekennzeichnet. Alle weiteren Parameter ohne Quellenangabe bzw. Kennzeichnung werden im Folgenden behandelt.

4.3.4.1 Tunnel- und Beweglichkeitsparameter

Das Tunneln von Löchern durch die NaSt-Schicht wird nicht berücksichtigt, weil von einer hohen HOMO-Energiebarriere zwischen Ph-PPV und NaSt, und somit von einer vernachlässigbar geringen Tunnelwahrscheinlichkeit für Löcher ausgegangen werden kann [34, 88]. Somit gilt $J_{T,p} = 0$.

Da das FN-Tunnelmodell und die Erweiterung von Schuegraf auf anorganischen Materialien basieren [88, 246], ist deren Anwendbarkeit auf organische Bauteile eingeschränkt [82, 83]. Die Tunnelparameter $\phi_{b,n}$, a_n und b_n werden daher in dieser Arbeit als reine Fit-Parameter mit stark limitiertem Bezug zur tatsächlichen Halbleiterphysik betrachtet. Die Beweglichkeitsparameter $\mu_{0,p}$ und $E_{0,p}$ der Löcher in Ph-PPV werden ebenfalls als Fit-Parameter angesehen, da diesbezüglich in der Literatur [136, 137, 258] keine einheitlichen Werte vorliegen. Die Fit-Prozedur zur Bestimmung der Tunnel- und Beweglichkeitsparameter lässt sich wie folgt beschreiben:

1. Um die Anzahl der Fit-Parameter vorübergehend zu reduzieren, wird das direkte Tunneln im Schuegraf-Modell zunächst deaktiviert, so dass nur das FN-Modell wirksam ist. Für die FN-Parameter werden folgende Literaturwerte als Startwerte gewählt: $A_n = 1{,}82 \times 10^{-7}\,\mathrm{A\,V^{-2}}$ und $B_n = 1{,}9 \times 10^{8}\,\mathrm{V\,cm^{-1}}$ [220].

2. Mangels einheitlicher Literaturwerte für die Löcherbeweglichkeit von Ph-PPV werden folgende Startwerte angesetzt: $\mu_{0,p} = 5 \times 10^{-8}\,\mathrm{cm^2\,V^{-1}\,s^{-1}}$ und $E_{0,p} = 30\,000\,\mathrm{V\,cm^{-1}}$.

3. Mit steigender Betriebsspannung U wird der durch die OLED fließende Strom zunehmend durch den Löchertransport in der Ph-PPV-Schicht bestimmt (transportlimitierter Strom), während der Einfluss der Ladungsträgerinjektion, und somit der Tunnelparameter, abnimmt. Aus diesem Grunde werden die Beweglichkeitsparameter $\mu_{0,p}$ und $E_{0,p}$, ausgehend von den o.a. Startwerten, manuell so angepasst, dass simulierte und gemessene *J-U* Kennlinien bei Spannungen oberhalb von ca. 5 V möglichst gut übereinstimmen. Die Anpassungsprozedur liefert folgende Parameterwerte: $\mu_{0,p} = 1 \times 10^{-7}\,\mathrm{cm^2\,V^{-1}\,s^{-1}}$ und $E_{0,p} = 35\,000\,\mathrm{V\,cm^{-1}}$.

4. Mit sinkender Betriebsspannung hingegen wird der Strom zunehmend durch das Tunneln der Elektronen bestimmt (injektionslimitierter Strom). Daher werden die FN-Parameter A_n und B_n manuell so angepasst, dass simulierter und gemessener Strom im Spannungsbereich 2,5...5 V eine gute Übereinstimmung zeigen. Die Anpassungsprozedur liefert $A_n = 2 \times 10^{-7}\,\mathrm{A\,V^{-2}}$ und $B_n = 1{,}6 \times 10^{8}\,\mathrm{V\,cm^{-1}}$.

5. Im Schuegraf-Modell wird das direkte Tunneln wieder aktiviert. Der Parameter $\phi_{b,n}$ wird so gewählt, dass der Übergang vom direkten Tunneln zum FN-Tunneln möglichst gut mit den Messwerten übereinstimmt. Die Schuegraf-Tunnelparameter a_n bzw. b_n werden dabei mittels (4.29) bzw. (4.30) aus den FN-Parametern A_n bzw. B_n sowie $\phi_{b,n}$ berechnet. Mit $\phi_{b,n} = 1{,}27\,\mathrm{eV}$ ergibt sich schließlich $a_n = 2{,}54 \times 10^{-7}\,\mathrm{eV\,A\,V^{-2}}$ und $b_n = 1{,}12 \times 10^{8}\,\mathrm{eV^{-3/2}\,V\,cm^{-1}}$.

4.3.4.2 Austrittsarbeit der Aluminium-Kathode

Für die Al-Kathode wird eine Austrittsarbeit von $\phi_K = 4{,}0\,\mathrm{eV}$ angenommen. Dieser Wert wird niedriger gewählt als die in der Literatur [195,200] angegebenen 4,3...4,4 eV für atomar reines, im Ultrahochvakuum bei $< 10^{-9}$ mbar prozessiertes Aluminium, um der Tatsache Rechnung zu tragen, dass die hier untersuchten OLEDs bei 2×10^{-6} mbar hergestellt wurden, verbunden mit einem unvermeidlichen Kontakt des Aluminiums mit Restsauerstoff und somit gemäß [200, 201] einhergehend mit einer reduzierten Austrittsarbeit.

4.3.4.3 Zustandsdichten

Bei organischen Halbleitern müssen die Zustandsdichten N_{HOMO} bzw. N_{LUMO} im HOMO bzw. LUMO gleich der Molekül- bzw. Monomerdichte gesetzt werden, die typischerweise im Bereich $5 \times 10^{20} ... 1 \times 10^{22}\,\mathrm{cm}^{-3}$ liegt [38, 58, 259, 260]. Im Rahmen dieser Arbeit wird daher, in Übereinstimmung mit [58, 75, 83], $N_{HOMO} = N_{LUMO} = 1 \times 10^{21}\,\mathrm{cm}^{-3}$ gewählt.

4.3.4.4 Optische Parameter

- Die Auskoppeleffizienz η_{out} wird mit Hilfe der Abschätzung (4.36) berechnet. Nimmt man für Ph-PPV einen Brechungsindex von $n_{org} = 1{,}65$ [39] an, so erhält man für die Auskoppeleffizienz $\eta_{out} \approx 18\%$ in Übereinstimmung mit der Literatur [133].

- Das photometrische Strahlungsäquivalent K wird aus dem im Datenblatt von Ph-PPV [189] gegebenen Emissionsspektrum und der von der internationalen Beleuchtungskommission (CIE) veröffentlichten, spektralen Hellempfindlichkeitskurve des menschlichen Auges für Tagessehen bestimmt. Die Berechnung ergibt $K \approx 0{,}6\,K_m$ und ist im Anhang A.2 zu finden.

4.3.5 Numerische Lösungsmethoden

Das Differentialgleichungssystem (4.5), (4.8), (4.9) und (4.31) wird, unter Berücksichtigung der in Abschn. 4.3.2 bzw. 4.3.3.2 beschriebenen Randbedingungen, mit Hilfe der Finite-Differenzen-Methode [225] numerisch gelöst. Bei diesem Verfahren werden Ableitungen in den Differentialgleichungen durch Differenzenquotienten angenähert, und das eindimensionale Simulationsgebiet (Abb. 4.6) durch äquidistante Gitterpunkte mit einem Abstand von jeweils $\Delta x = 0{,}1\,\mathrm{nm}$ diskretisiert. Das ursprüngliche Problem des Lösens eines Differentialgleichungssystems wird somit auf das Lösen eines linearen Gleichungssystems reduziert, das im Rahmen dieser Arbeit unter Zuhilfenahme der Programmbibliothek 'Eigen' [261] durchgeführt wird.

Zur Vermeidung numerischer Probleme während des Lösungsprozesses, die insbesondere aus der exponentiellen Abhängigkeit der Ladungsträgerdichten vom elektrostatischen Potenzial resultieren, werden die Kontinuitätsgleichungen (4.8) und (4.9) nicht nach einem Standardschema, sondern gemäß dem bewährten Verfahren von Scharfetter und Gummel [262] diskretisiert. Numerische Probleme können zudem durch die Implementierung der physikalischen Modelle (4.11),

(4.12) und (4.26) auftreten, weil durch diese der nichtlineare Charakter sowie die Kopplung der drei Differentialgleichungen (4.5), (4.8) und (4.9) weiter verstärkt wird. Aus diesem Grunde wird, trotz des hohen Implementierungsaufwandes, ein gekoppeltes Newton-Verfahren [263] zur iterativen Lösung angewendet, da dieses im Vergleich zu einem entkoppelten Verfahren, wie z.B. dem Gummel-Algorithmus [225], ein deutlich besseres Konvergenzverhalten aufweist, insbesondere im Fall starker Kopplung. Um das Konvergenzverhalten des Newton-Verfahrens weiter zu verbessern, kommen zwei Dämpfungsstrategien [264, 265], eine Projektionsmethode zur Verbesserung der Anfangsschätzung einer Iteration sowie eine automatische Schrittweitensteuerung für die Variation der angelegten Anodenspannung zum Einsatz [220].

4.4 Simulationsergebnisse

4.4.1 OLED mit Natriumstearat als Elektroneninjektor

In Abb. 4.7 wird die simulierte Stromdichte-Spannungs (J-U) Kennlinie einer OLED mit 2 nm dünnem NaSt-Elektroneninjektor mit den entsprechenden Messergebnissen verglichen. Es wird ersichtlich, dass mit dem in Abschn. 4.3 vorgestellten Simulationsmodell, bei geeigneter Wahl der Modellparameter, eine gute Übereinstimmung über mehr als sieben Zehnerpotenzen zwischen simulierter und gemessener Stromdichte erreicht werden kann. Der Vergleich mit den Ergebnissen des Simulators SimOLED (Abb. 4.2 und 4.3) zeigt zudem, dass der hier vorgestellte Ansatz exaktere Ergebnisse liefert, weil bei ihm die zugrundeliegenden physikalischen Effekte implementiert wurden. Die den Simulationen zugrundeliegenden Modellparameter sind im Anhang B.1 aufgelistet.

In Abb. 4.8 werden die simulierte und die gemessene Leuchtdichte-Spannungs (L_v-U) Kennlinie der selben OLED einander gegenübergestellt. Man sieht, dass sich auch bezüglich der Leuchtdichte eine gute Übereinstimmung erzielen lässt, sofern für die Ph-PPV-Strahlungseffizienz ein Wert von $\eta_{rad} = 0{,}4$ angenommen wird (die Literaturwerte für diesen Parameter variieren stark von 0,22 bis 0,6 [135–137]). Das bedeutet, dass das vorgestellte Simulationsmodell ohne detailliertes, strahlenoptisches Modell bei entsprechender Parameterwahl geeignet ist, um die Leuchtdichte mit ausreichender Genauigkeit berechnen zu können.

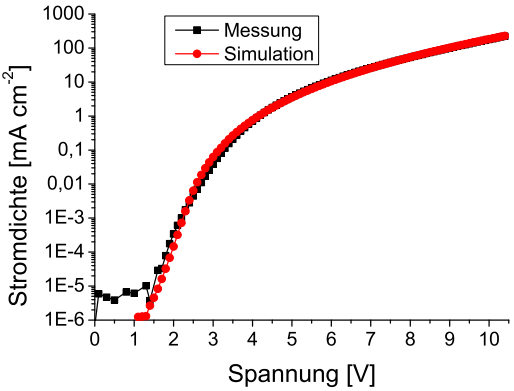

Abbildung 4.7. Vergleich zwischen simulierter und gemessener J-U-Kennlinie einer OLED mit 2 nm dünnem NaSt-Elektroneninjektor. Die bei Spannungen unterhalb der Diffusionsspannung von $\approx 1{,}2\,\mathrm{V}$ gemessenen, kleinen Leckströme sind von untergeordneter Bedeutung und werden daher bei den Simulationen nicht berücksichtigt.

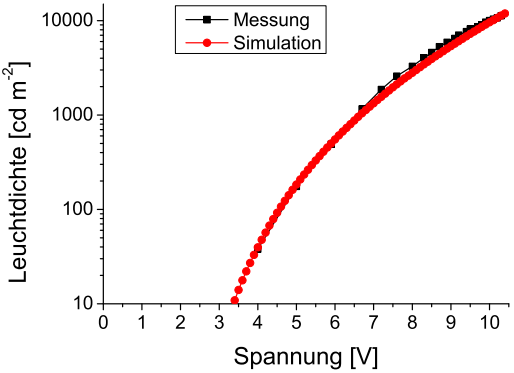

Abbildung 4.8. Vergleich zwischen simulierter und gemessener L_v-U-Kennlinie einer OLED mit 2 nm dünnem NaSt-Elektroneninjektor.

Abb. 4.9 zeigt die örtliche Verteilung der simulierten Elektronendichte $n(x)$ und der Löcherdichte $p(x)$ innerhalb des Ph-PPV-Lichtemitters, während in Abb. 4.10 das Ortsprofil der simulierten Langevin-Rekombinationsrate $R_L(x)$ dargestellt ist. Bei beiden Diagrammen befindet sich der PEDOT:PSS/Ph-PPV-Übergang an der Stelle $x = 0\,\text{nm}$, der Ph-PPV/NaSt-Übergang an der Stelle $x = 80\,\text{nm}$ und die Betriebsspannung beträgt in beiden Fällen $U = 8\,\text{V}$.

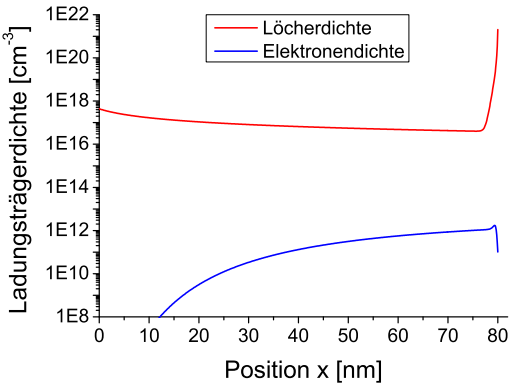

Abbildung 4.9. Ortsverteilung der simulierten Elektronendichte $n(x)$ und Löcherdichte $p(x)$ innerhalb des Ph-PPV-Lichtemitters bei einer Betriebsspannung von 8 V. Der PEDOT:PSS/Ph-PPV-Übergang befindet sich an der Stelle $x = 0\,\text{nm}$ und der Ph-PPV/NaSt-Übergang liegt bei $x = 80\,\text{nm}$.

Es ist zu erkennen, dass die Rekombinationszone extrem dünn ($\approx 1\,\text{nm}$) ist und sich auf die unmittelbare Umgebung des Ph-PPV/NaSt-Übergangs beschränkt, wo akkumulierte Löcher und injizierte Elektronen aufeinander treffen (und wo zudem die elektrische Feldstärke, und somit auch die feldabhängigen Ladungsträgerbeweglichkeiten, ihr Maximum haben). Die dünne Rekombinationszone und die hohe Löcherdichte am Ph-PPV/NaSt-Übergang wurden im vorangegangenen Kapitel als mögliche Degradationsursachen identifiziert, d.h. die gezeigten Simulationsergebnisse haben zu einer gezielten Änderung der Bauteilstruktur und somit zu einer deutlichen Verlängerung der Lebensdauer beitragen können (siehe Abschn. 3.5). Die in Abb. 4.9 dargestellten Simulationsergebnisse bestätigen zudem die in Abschn. 4.3.1.5 getroffene Annahme, dass die überwiegende Mehrzahl der von der Kathode injizierten Elektronen direkt am Ph-PPV/NaSt-Übergang mit den dort akkumulierten Löchern rekombiniert, so

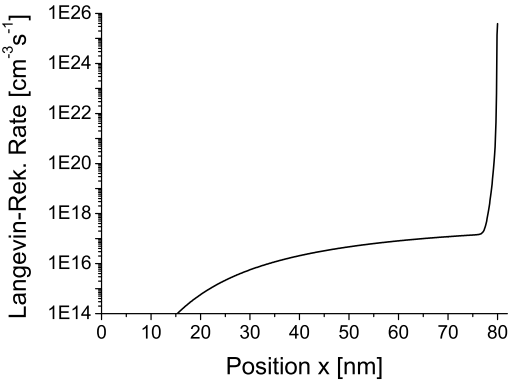

Abbildung 4.10. Ortsverteilung der simulierten Langevin-Rekombinationsrate $R_L(x)$ innerhalb des Ph-PPV-Lichtemitters bei einer Betriebsspannung von 8 V.

dass die Elektronendichte im Innern des Emitters vergleichsweise gering und die Vernachlässigung der Elektronenfallen somit gerechtfertigt ist.

In Abb. 4.11 ist die Ortsverteilung der simulierten Singulett-Exzitonendichte $S(x)$ innerhalb des Lichtemitters bei unterschiedlichen Betriebsspannungen U gezeigt. Die durch die 1/e-Breite der Exzitonenverteilung gegebene Emissionszone ist grau dargestellt. Da der Verlauf der Langevin-Rekombinationsrate (Abb. 4.10) durch eine Delta-Funktion angenähert werden kann, entspricht die Breite der Emissionszone im Wesentlichen der Diffusionslänge $L_{DS} \approx 4\,\text{nm}$ [255] der Singulett-Exzitonen.

Es ist zu erkennen, dass weder die Position noch die Breite der Emissionszone signifikant durch die Betriebsspannung beeinflusst werden. Das bedeutet, dass die Interferenzeffekte in den Dünnschichten, und somit auch die Auskoppeleffizienz η_{out}, spannungsunabhängig sind, was wiederum konsistent ist mit der vereinfachenden Annahme einer linearen Beziehung zwischen der (internen) spezifischen Ausstrahlung M_e und der Leuchtdichte L_v gemäß (4.37). Die in Abb. 4.11 dargestellten Simulationsergebnisse bestätigen zudem die in Abschn. 4.3.3.2 getroffene Annahme, dass die Dichte der Singulett-Exzitonen im Bereich der Anode relativ gering ist, was wiederum den Verzicht auf eine über die Randbedingung (4.32) hinausgehende, detailliertere Modellierung [209, 214] der anodenseitigen Auslöschungseffekte rechtfertigt.

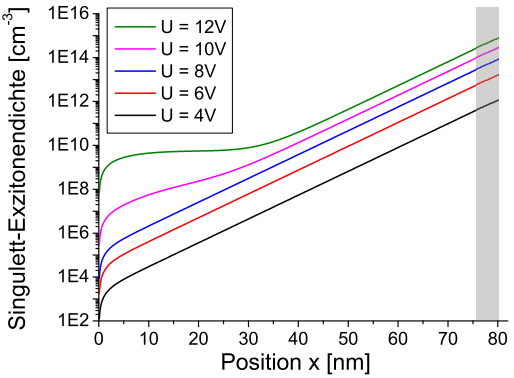

Abbildung 4.11. Ortsprofil der simulierten Singulett-Exzitonendichte $S(x)$ innerhalb des Lichtemitters bei unterschiedlichen Betriebsspannungen U. Die Emissionszone ist grau dargestellt.

4.4.2 OLED mit Natriumchlorid als Elektroneninjektor

Um das hier vorgestellte Simulationsmodell weiter zu verifizieren, wird die als Elektroneninjektor fungierende, organische und amphiphile Substanz NaSt durch das anorganische Alkalisalz Natriumchlorid (NaCl) [162] ersetzt, während die restliche Bauteilstruktur unverändert bleibt. Abb. 4.12 zeigt die simulierte J-U-Kennlinie einer OLED mit 2 nm dünnem NaCl-Elektroneninjektor im Vergleich zu den entsprechenden Messergebnissen, während in Abb. 4.13 die simulierte und die gemessene L_v-U-Charakteristik der selben OLED einander gegenübergestellt sind. Die den Simulationen zugrundeliegenden Modellparameter sind im Anhang B.2 aufgelistet. Diese Parameter sind identisch mit denen aus Abschn. 4.4.1, mit Ausnahme der relativen Dielektrizitätszahl ε_r des Elektroneninjektors [266] sowie der Fit-Parameter des Schuegraf-Kompaktmodells für das Tunneln von Elektronen und Löchern. Anhand von Abb. 4.12 und Abb. 4.13 ist zu erkennen, dass simulierte und gemessene Stromdichte eine akzeptable Übereinstimmung über ca. sieben Zehnerpotenzen aufweisen, während simulierte und gemessene Leuchtdichte im praktisch relevanten Bereich oberhalb von $\approx 1\,\mathrm{cd\,m^{-2}}$ gut übereinstimmen.

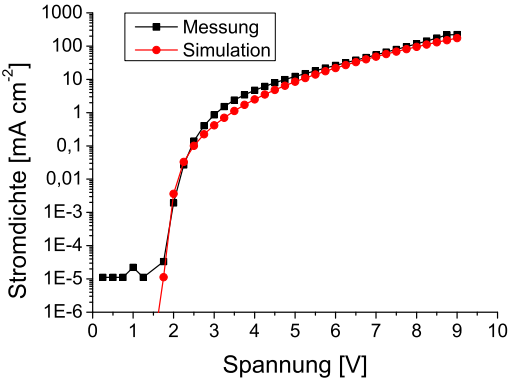

Abbildung 4.12. Vergleich zwischen simulierter und gemessener J-U-Kennlinie einer OLED mit 2 nm dünnem NaCl-Elektroneninjektor. Die bei Spannungen unterhalb von ca. 1,7 V gemessenen, kleinen Leckströme werden bei den Simulationen nicht berücksichtigt.

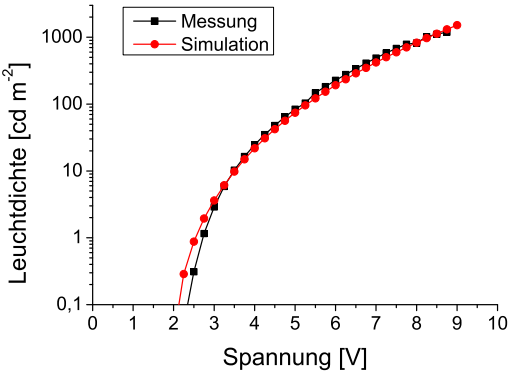

Abbildung 4.13. Vergleich zwischen simulierter und gemessener L_v-U-Kennlinie einer OLED mit 2 nm dünnem NaCl-Elektroneninjektor.

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

Im ersten Teil dieser Arbeit (Kapitel 3) wurden auf dem Polymer Ph-PPV basierende OLEDs mit einer ultradünnen Elektroneninjektionsschicht aus NaSt untersucht. Die hergestellten Bauteile erreichten eine Stromeffizienz von nahezu $10\,\mathrm{cd\,A^{-1}}$ und eine Leuchtdichte von über $20\,000\,\mathrm{cd\,m^{-2}}$. Diese Ergebnisse zeigen, dass NaSt prinzipiell für den Einsatz als Elektroneninjektor geeignet ist. Der Vorteil von NaSt gegenüber dem standardmäßig verwendeten, giftigen und anorganischen Elektroneninjektor LiF liegt in der biologischen Unbedenklichkeit sowie in der Tatsache, dass NaSt leichter zu prozessieren ist als LiF, denn einerseits kann es bei einer deutlich niedrigeren Temperatur aufgedampft werden als LiF und andererseits benötigt LiF (typ. Schichtdicke $\approx 0{,}5\,\mathrm{nm}$ [93,155,175]) eine akkuratere Schichtdickenkontrolle als NaSt (typ. Schichtdicke 1,5...3 nm [175,177,267]). Nachteilig an der Verwendung von NaSt ist, dass sich nach aktuellem Kenntnisstand für die verwendete Teilstruktur Ph-PPV/NaSt/Al keine ohmsche Injektion realisieren lässt.

Als organische Alternative zu LiF kann NaSt angesehen werden, sobald das Problem der Degradation vollständig gelöst ist. Hierfür kann es u.U. bereits ausreichend sein, den in Abschn. 3.5 begonnenen Ansatz mit einer geeigneten Pufferschicht weiter zu verfolgen und zu optimieren. Falls auf diese Weise keine akzeptablen Resultate erzielt werden können, scheint es unumgänglich, die Degradationsursachen mittels spezieller Tiefenprofil-Analyseverfahren wie z.B. SPEM (engl. scanning photoelectron microscopy) [268, 269], XPS (engl. x-ray photoelectron spectroscopy) [208,270] und SIMS (engl. secondary ion mass spec-

trometry) [99,186,271] sowie mit Hilfe optischer bzw. chemischer Verfahren (für eine Übersicht siehe [10]) zu identifizieren, um sie gezielt eliminieren zu können.

Um die Eigenschaften der hier untersuchten OLEDs auch mit Hilfe von Bauteilsimulationen verbessern zu können, wurde im zweiten Teil dieser Arbeit (Kapitel 4) ein numerisches Modell zur Simulation von injektionslimitierten OLEDs entworfen, bei denen das direkte Tunneln und das Fowler-Nordheim-Tunneln durch einen isolierenden Elektroneninjektor die prävalenten Injektionsmechanismen darstellen. Dabei wurde gezeigt, dass die NaSt/Al-Kathode der untersuchten OLEDs nicht, wie sonst in der Simulationspraxis üblich, durch einen Kathodenkontakt mit einer niedrigen Austrittsarbeit modelliert werden kann. Statt dessen wurde in dieser Arbeit ein alternativer Ansatz vorgestellt, bei dem ein idealer Isolator in Verbindung mit dem Tunnelmodell von Schuegraf zur Anwendung kommt, um die Injektionseigenschaften der NaSt/Al-Kathode zu beschreiben. Die Vorzüge dieses Ansatzes kamen im direkten Vergleich mit dem kommerziellen Simulator SimOLED zur Geltung.

Das entwickelte Simulationsmodell wurde auf zwei OLED-Strukturen mit unterschiedlichen Elektroneninjektoren angewandt. In beiden Fällen ließ sich eine zufriedenstellende bis gute Übereinstimmung zwischen simulierten und gemessenen Charakteristiken erzielen. Bei entsprechender Parameterwahl ist davon auszugehen, dass das Simulationsmodell auch auf weitere, ähnliche OLED-Strukturen anwendbar ist.

Die Simulationsergebnisse haben maßgeblich dazu beigetragen, mögliche Ursachen für die starke Degradation bei den hergestellten OLEDs zu identifizieren und zu lokalisieren. Damit konnte in Abschn. 3.5 durch das gezielte Einfügen einer organischen Pufferschicht der Degradationsprozess gehemmt und die Lebensdauer der Bauteile deutlich verlängert werden. Für den Fall, dass dieser Ansatz mit Hilfe von Simulationen zukünftig weiter optimiert werden soll, ist es erforderlich, das hier vorgestellte Simulationsmodell entsprechend zu erweitern. In diesem Zusammenhang sei insbesondere der Organik-Organik-Übergang genannt, der in der aktuellen Version des Modells noch nicht implementiert ist.

Eine Schwachstelle des entworfenen Simulationsmodells besteht darin, dass das verwendete Tunnelmodell von Schuegraf, ebenso wie die Fowler-Nordheim-Approximation, zwar geeignet ist, um die Feldstärkeabhängigkeit der Tunnelstromdichte zu berechnen, jedoch ungeeignet ist, um den Zusammenhang zwischen der Tunnelstromdichte und der Dicke der Isolatorschicht zu beschreiben [88]. Das bedeutet, dass die Tunnelparameter jeweils nur für eine bestimmte

Isolatorschichtdicke gelten und bei einer Änderung der Schichtdicke angepasst werden müssen. Bei Bedarf ließe sich diese Einschränkung jedoch, in Analogie zu den Arbeiten von Kim und Lee [88,272], mit Hilfe eines empirisch ermittelten Korrekturterms beseitigen, ohne auf die Vorteile eines Kompaktmodells (geringer Implementierungs- und Rechenaufwand) verzichten zu müssen. Sollte sich diese Maßnahme als nicht ausreichend erweisen, muss auf akkuratere und komplexere Tunnelmodelle zurückgegriffen werden (siehe z.B. [248] für eine Übersicht).

Anhang A

Herleitungen und Berechnungen

A.1 Oberflächenpotenzial am Schottky-Kontakt

Für die numerische Simulation wird die Randbedingung für das elektrostatische Potenzial ψ an einem Schottky-Kontakt [36, 224] benötigt. Gemäß Nylander et al. [242] gilt für die Randbedingung $\psi = U - \psi_S$, wobei U die von außen angelegte Spannung und ψ_S das Oberflächenpotenzial des Schottky-Kontakts ist. In Abb. A.1 ist das schematische Energieniveau-Diagramm eines Schottky-Kontakts im thermodynamischen Gleichgewicht (d.h. $U = 0\,\mathrm{V}$) gezeigt, wobei W_{LUMO} das LUMO-Energieniveau, W_{HOMO} das HOMO-Energieniveau, W_F das Ferminiveau, W_i das Intrinsicniveau und ϕ_b die Höhe der Schottky-Barriere ist.

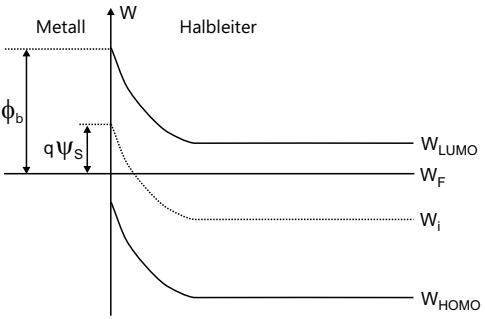

Abbildung A.1. Energieniveau-Diagramm eines Schottky-Kontakts im thermodynamischen Gleichgewicht.

Das Oberflächenpotenzial ψ_S lässt sich mit Hilfe des Energieniveau-Diagramms aus der Barrierenhöhe ϕ_b und der Energiedifferenz $W_{LUMO} - W_i$ wie folgt berechnen

$$q\,\psi_S = \phi_b - (W_{LUMO} - W_i)\;. \tag{A.1}$$

Für das Intrinsicniveau W_i gilt in Analogie zu [36, 57]

$$W_i = \frac{W_{LUMO} + W_{HOMO}}{2} + \frac{kT}{2}\ln\frac{N_{HOMO}}{N_{LUMO}} \tag{A.2}$$

mit den Zustandsdichten N im HOMO bzw. LUMO, so dass sich mit der Energielücke $W_G = W_{LUMO} - W_{HOMO}$ der folgende Ausdruck für das Oberflächenpotenzial ergibt

$$q\,\psi_S = \phi_b - \frac{1}{2}\left(W_G - kT\ln\frac{N_{HOMO}}{N_{LUMO}}\right)\;. \tag{A.3}$$

Das Ergebnis (A.3) steht im Widerspruch zu dem von Nylander et al. in [242] präsentierten Ausdruck, es bestätigt jedoch die in der Arbeit von Lindorfer [243] gezeigte Beziehung. Geht man im Folgenden von einem idealen Schottky-Kontakt aus, so gilt gemäß [36] für die Barrierenhöhe

$$\phi_b = \phi - \chi\;, \tag{A.4}$$

wobei ϕ die Austrittsarbeit des Metalls und χ die Elektronenaffinität des Halbleiters ist. Für das Oberflächenpotenzial ergibt sich schließlich der folgende Ausdruck

$$\psi_S = \frac{1}{q}\left[\phi - \chi - \frac{W_G}{2} - \frac{kT}{2}\ln\frac{N_{LUMO}}{N_{HOMO}}\right]\;. \tag{A.5}$$

A.2 Photometrisches Strahlungsäquivalent für Ph-PPV

Mit Hilfe von Gl. (4.35) im Haupttext

$$M_v = K_m \int_{380\,\mathrm{nm}}^{780\,\mathrm{nm}} M_{e,\lambda}(\lambda)\,V(\lambda)\,\mathrm{d}\lambda = K\,M_e \tag{A.6}$$

wird die spezifische Lichtausstrahlung M_v aus der spezifischen Ausstrahlung M_e berechnet [33]. Das implizit gegebene, photometrische Strahlungsäquivalent K wird im Folgenden für den Lichtemitter Ph-PPV bestimmt. Zu diesem Zweck

wird der Zusammenhang zwischen M_e und der spektralen Verteilung $M_{e,\lambda}(\lambda) = \mathrm{d}M_e/\,\mathrm{d}\lambda$ (Emissionsspektrum)

$$M_e = \int_0^\infty M_{e,\lambda}(\lambda)\,\mathrm{d}\lambda \;=\; M_{e,\lambda,max} \int_0^\infty \frac{M_{e,\lambda}}{M_{e,\lambda,max}}(\lambda)\,\mathrm{d}\lambda \tag{A.7}$$

benötigt, demzufolge sich die spezifische Ausstrahlung M_e aus dem Integral über alle Wellenlängen des Emissionsspektrums ergibt. Durch Erweiterung mit dem Maximalwert $M_{e,\lambda,max}$ des Emissionsspektrums erhält man den rechten Ausdruck von (A.7), wobei $M_{e,\lambda}(\lambda)/M_{e,\lambda,max}$ das auf den Wert 1 normierte Emissionsspektrum ist. Erweitert man auch (A.6) mit $M_{e,\lambda,max}$, so ergibt sich

$$M_v = K_m M_{e,\lambda,max} \int_{380\,\mathrm{nm}}^{780\,\mathrm{nm}} \frac{M_{e,\lambda}}{M_{e,\lambda,max}}(\lambda)\,V(\lambda)\,\mathrm{d}\lambda\,. \tag{A.8}$$

Ersetzt man $M_{e,\lambda,max}$ in (A.8) mit Hilfe von (A.7), so erhält man

$$M_v = K_m \frac{\int_{380\,\mathrm{nm}}^{780\,\mathrm{nm}} \frac{M_{e,\lambda}}{M_{e,\lambda,max}}(\lambda)\,V(\lambda)\,\mathrm{d}\lambda}{\int_0^\infty \frac{M_{e,\lambda}}{M_{e,\lambda,max}}(\lambda)\,\mathrm{d}\lambda}\, M_e = K\,M_e\,. \tag{A.9}$$

Für das photometrische Strahlungsäquivalent gilt somit

$$K = K_m \frac{\int_{380\,\mathrm{nm}}^{780\,\mathrm{nm}} \frac{M_{e,\lambda}}{M_{e,\lambda,max}}(\lambda)\,V(\lambda)\,\mathrm{d}\lambda}{\int_0^\infty \frac{M_{e,\lambda}}{M_{e,\lambda,max}}(\lambda)\,\mathrm{d}\lambda} = K_m \frac{A_2}{A_1}\,. \tag{A.10}$$

Das Integral im Nenner von (A.10) entspricht der Fläche A_1 unter dem normierten Emissionsspektrum (siehe Abb. A.2). Das Integral im Zähler von (A.10) entspricht der Fläche A_2 unter dem mit der Hellempfindlichkeitskurve $V(\lambda)$ gewichteten, normierten Emissionsspektrum. Legt man für die Berechnung von K das im Datenblatt von Ph-PPV [189] gegebene, normierte Emissionsspektrum sowie die von der CIE veröffentlichte Hellempfindlichkeitskurve für Tagessehen zugrunde, so ergibt eine Analyse mit dem Programmpaket Mathematica ein Flächenverhältnis von $A_2/A_1 \approx 0{,}6$, d.h. für das photometrische Strahlungsäquivalent gilt $K \approx 0{,}6\,K_m = 410\,\mathrm{lm\,W^{-1}}$.

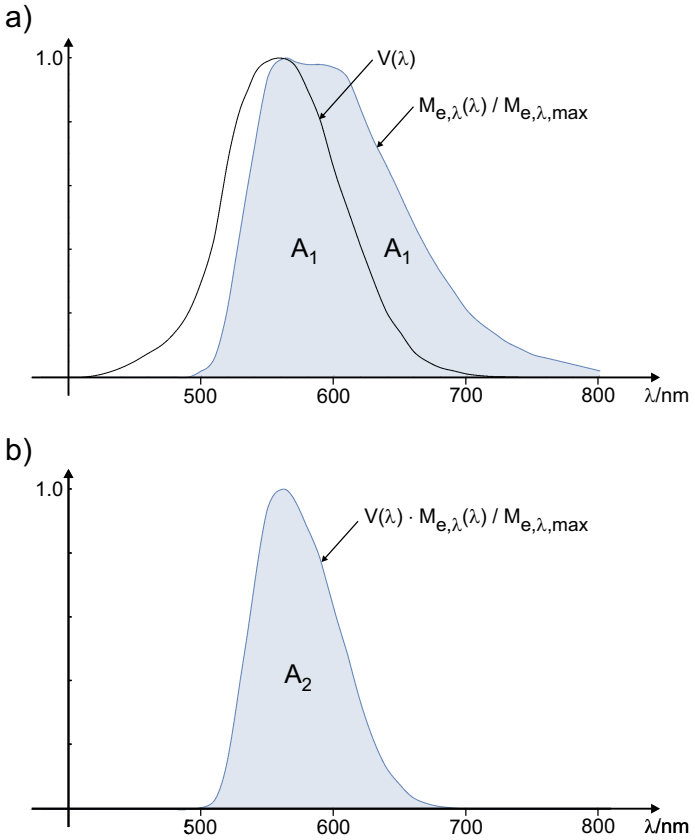

Abbildung A.2. (a) Normiertes Emissionsspektrum $M_{e,\lambda}(\lambda)/M_{e,\lambda,max}$ von Ph-PPV und spektrale Hellempfindlichkeitskurve $V(\lambda)$ des menschlichen Auges bei Tageslicht. A_1 ist die Fläche unter dem normierten Emissionsspektrum. (b) Mit $V(\lambda)$ gewichtetes, normiertes Emissionsspektrum von Ph-PPV und zugehörige Fläche A_2. Eine Analyse mit dem Programmpaket Mathematica ergibt ein Flächenverhältnis von $A_2/A_1 \approx 0{,}6$.

Anhang B

Modellparameter

B.1 OLED mit Natriumstearat als Elektroneninjektor

Tabelle B.1. Modellparameter für die numerischen Simulationen aus Abschn. 4.4.1 inklusive Quellenangabe. Schätzwerte sind mit einem 'S' gekennzeichnet. Parameter ohne Quellenangabe bzw. Kennzeichnung werden im Haupttext behandelt.

Ph-PPV		
ε_r	3,0	[75, 273]
N_{LUMO}	$1 \times 10^{21}\,\mathrm{cm}^{-3}$	
N_{HOMO}	$1 \times 10^{21}\,\mathrm{cm}^{-3}$	
W_G	2,4 eV	[136]
χ	3,0 eV	[136]
C	0	[75]
$\mu_{0,p}$	$1 \times 10^{-7}\,\mathrm{cm}^2\,\mathrm{V}^{-1}\,\mathrm{s}^{-1}$	
$E_{0,p}$	$35\,000\,\mathrm{V\,cm}^{-1}$	
$\mu_{0,n}$	$1 \times 10^{-11}\,\mathrm{cm}^2\,\mathrm{V}^{-1}\,\mathrm{s}^{-1}$	[136]
$E_{0,n}$	$7000\,\mathrm{V\,cm}^{-1}$	[136]
η_{rad}	0,4	[135]
τ_S	0,4 ns	[255]
L_{DS}	4 nm	[255]
λ_p	565 nm	[189]
n_{org}	1,65	[39]

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

Tabelle B.1 – Fortsetzung

PEDOT:PSS		
ϕ_A	5,2 eV	[184]
Al		
ϕ_K	4,0 eV	
NaSt		
ε_r	3,0	S
Tunnelparameter		
$\phi_{b,n}$	1,27 eV	
a_n	$2{,}54 \times 10^{-7}$ eV A V^{-2}	
b_n	$1{,}12 \times 10^{8}$ $\mathrm{eV}^{-3/2}$ V cm^{-1}	
$J_{T,p}$	0	
Optische Parameter		
η_{out}	0,18	
K	0,6 K_m	
Allgemeine Parameter		
T	300 K	S

B.2 OLED mit Natriumchlorid als Elektroneninjektor

Tabelle B.2. Modellparameter für die numerischen Simulationen aus Abschn. 4.4.2 inklusive Quellenangabe. Schätzwerte sind mit einem 'S' gekennzeichnet. Parameter ohne Quellenangabe bzw. Kennzeichnung werden im Haupttext behandelt.

Ph-PPV		
ε_r	3,0	[75, 273]
N_{LUMO}	1×10^{21} cm^{-3}	
N_{HOMO}	1×10^{21} cm^{-3}	
W_G	2,4 eV	[136]
χ	3,0 eV	[136]
C	0	[75]
$\mu_{0,p}$	1×10^{-7} cm^2 V^{-1} s^{-1}	
$E_{0,p}$	35 000 V cm^{-1}	
$\mu_{0,n}$	1×10^{-11} cm^2 V^{-1} s^{-1}	[136]

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

Tabelle B.2 – Fortsetzung

Ph-PPV		
$E_{0,n}$	$7000\,\mathrm{V\,cm^{-1}}$	[136]
η_{rad}	0,4	[135]
τ_S	0,4 ns	[255]
L_{DS}	4 nm	[255]
λ_p	565 nm	[189]
n_{org}	1,65	[39]
PEDOT:PSS		
ϕ_A	5,2 eV	[184]
Al		
ϕ_K	4,0 eV	
NaCl		
ε_r	6,1	[266]
Tunnelparameter		
$\phi_{b,n}$	0,45 eV	
a_n	$9{,}0 \times 10^{-8}\,\mathrm{eV\,A\,V^{-2}}$	
b_n	$2{,}65 \times 10^{8}\,\mathrm{eV^{-3/2}\,V\,cm^{-1}}$	
$\phi_{b,p}$	0,55 eV	
a_p	$5{,}5 \times 10^{-7}\,\mathrm{eV\,A\,V^{-2}}$	
b_p	$1{,}96 \times 10^{8}\,\mathrm{eV^{-3/2}\,V\,cm^{-1}}$	
Optische Parameter		
η_{out}	0,18	
K	$0{,}6\,K_m$	
Allgemeine Parameter		
T	300 K	S

B.3 ATLAS-Parameter

Tabelle B.3. Modellparameter für die ATLAS-Simulationen aus Abschn. 4.2.2 inklusive Quellenangabe. Schätzwerte sind mit einem 'S' und Fit-Parameter mit einem 'F' gekennzeichnet. Parameter ohne Quellenangabe bzw. Kennzeichnung werden im Haupttext behandelt. Tabelle wurde in [178] publiziert.

Ph-PPV		
ε_r	3,0	[75, 273]
N_C	$1 \times 10^{21}\,\mathrm{cm}^{-3}$	[83]
N_V	$1 \times 10^{21}\,\mathrm{cm}^{-3}$	[83]
W_G	2,4 eV	[136]
χ_c	3,0 eV	[136]
$\mu_{0,p}$	$1 \times 10^{-7}\,\mathrm{cm}^2\,\mathrm{V}^{-1}\,\mathrm{s}^{-1}$	F
$E_{0,p}$	$35\,000\,\mathrm{V\,cm}^{-1}$	F
$\mu_{0,n}$	$1 \times 10^{-11}\,\mathrm{cm}^2\,\mathrm{V}^{-1}\,\mathrm{s}^{-1}$	[136]
$E_{0,n}$	$7000\,\mathrm{V\,cm}^{-1}$	[136]
η_{PL}	0,22	[136]
τ_S	0,4 ns	[255]
L_D	4 nm	[255]
FN-Tunnelparameter		
A	$2{,}0 \times 10^{-7}\,\mathrm{A\,V}^{-2}$	F
B	$1{,}6 \times 10^{8}\,\mathrm{V\,cm}^{-1}$	F
PEDOT:PSS		
ϕ	5,2 eV	[184]
Al		
ϕ	4,0 eV	
NaSt		
ε_r	3,0	S
Parameter f. d. direkte Tunneln		
m_c	0,70	F
m_v	0,55	F
Weitere Parameter		
λ	565 nm	[189]

B.4 SimOLED-Parameter (Thermionische Injektion)

```
//SimOLED v4.5.1: Electrical kernel parameters, 25/11/2016 14:55:51

[Voltages, V]
[First] 0.6
[Final] 10.4
[Number] 50
[Scaling] linear
[Temperature, K] 300.0

[Advanced model options]
[Thermionic contacts] applied (THERMIONIC)
[Carrier doping] not applied
[Host traps] not applied
[Emitting guest traps/dopants] not applied
[Exciton quenching at contacts] not applied
[Exciton quenching at free carriers] not applied
[Exciton quenching at themselves] not applied
[Changed carrier barriers at interfaces] not applied
[Changed exciplex barriers at interfaces] not applied
[Singlets hosts] applied
[Singlets guests] not applied
[Triplets hosts] not applied
[Carrier type] bipolar

//STRUCTURE: "Device/26"
[Number of organic layers]  2
[Built-in-potential, V]  2.0

//Single layer parameters
[Anode]
[Material name] PEDOT
[Work function, eV] -5.2

[Contact Interface]
[Interface name] no contact interface defined
```

```
[Layer 1]
[Material name] SY/3
[Thickness, nm] 80.0
[Outcoupling efficiency] 0.18
[LUMO, eV] -3.0
[HOMO, eV] -5.4
[Permittivity] 3.0
[Carrier doping]
[Density (Donors), 1/cm^3]  0.0
[Density (Acceptors), 1/cm^3] 0.0

[Mobility Model] Field dependent model (PF)
[Mobilities]
[Electrons]
[Zero mobility, cm^2/Vs] 1e-11
[C-Factor, (cm/V)^(1/2)] 0.011952
[DOS width, eV] 0.1
[Holes]
[Zero mobility, cm^2/Vs] 1e-07
[C-Factor, (cm/V)^(1/2)] 0.0053452
[DOS width, eV] 0.1

[Traps]
[Trap model] Gaussian distribution
[Host traps]
[Electrons]
[Trap depth, eV] 0.0
[Trap concentration, 1/cm^3] 0.0
[Trap DOS width, eV] 0.1
[Holes]
[Trap depth, eV] 0.0
[Trap concentration, 1/cm^3] 0.0
[Trap DOS width, eV] 0.1
```

```
[Excitons]
[Singlet host]
[Lifetime, s] 4e-10
[Quenching cross section carriers, cm^2] 0.0
[Quenching cross section excitons, cm^2] 0.0
[Hopping distance, nm] 4.0
[Efficiency of radiative decay] 0.4
[Photon energy, eV]  2.196
[Efficacy, lm/W] 669.522818041635
[Foerster radius, nm] 3.0
[Host-guest distance, nm] 2.0

[Organic Interface]
[Organic Interface name] no organic interface defined

[Layer 2]
[Material name]  SY-HBL
[Thickness, nm] 2.0
[Outcoupling efficiency] 0.0
[LUMO, eV]  -3.0
[HOMO, eV] -8.4
[Permittivity]  3.0
[Carrier doping]
[Density (Donors), 1/cm^3]  0.0
[Density (Acceptors), 1/cm^3] 0.0

[Mobility Model] Field dependent model (PF)
[Mobilities]
[Electrons]
[Zero mobility, cm^2/Vs]  1e-11
[C-Factor, (cm/V)^(1/2)] 0.011952
[DOS width, eV]  0.1
[Holes]
[Zero mobility, cm^2/Vs]  1e-07
[C-Factor, (cm/V)^(1/2)]  0.0053452
[DOS width, eV]  0.1
```

```
[Traps]
[Trap model] Gaussian distribution
[Host traps]
[Electrons]
[Trap depth, eV]  0.0
[Trap concentration, 1/cm^3]  0.0
[Trap DOS width, eV]  0.1
[Holes]
[Trap depth, eV]  0.0
[Trap concentration, 1/cm^3]  0.0
[Trap DOS width, eV]  0.1

[Excitons]
[Singlet host]
[Lifetime, s]  4e-10
[Quenching cross section carriers, cm^2]  0.0
[Quenching cross section excitons, cm^2]   0.0
[Hopping distance, nm]  4.0
[Efficiency of radiative decay]  0.4
[Photon energy, eV]  2.196
[Efficacy, lm/W]  669.522818041635
[Foerster radius, nm]  3.0
[Host-guest distance, nm]  2.0

[Contact Interface]
[Contact Interface name] no contact interface defined

[Cathode]
[Material name]  NaSt-Al
[Work function, eV] -3.6

//Parameter variations
[Variation 1]
[Description(relevant)] OLED/Cathode/Work function [eV]
[Values] -3.8 -3.6 -3.4 -3.2 -3.0
```

B.5 SimOLED-Parameter (Tunnelinjektion)

```
//SimOLED v4.5.1: Electrical kernel parameters, 25/11/2016 15:08:44

[Voltages, V]
[First] 0.6
[Final] 10.4
[Number] 50
[Scaling] linear
[Temperature, K] 300.0

[Advanced model options]
[Thermionic contacts] not applied (OHMIC_SIMOLED)
[Carrier doping] applied
[Host traps] not applied
[Emitting guest traps/dopants]  not applied
[Exciton quenching at contacts]  not applied
[Exciton quenching at free carriers]  not applied
[Exciton quenching at themselves]  not applied
[Changed carrier barriers at interfaces]  not applied
[Changed exciplex barriers at interfaces]  not applied
[Singlets hosts]  applied
[Singlets guests]  not applied
[Triplets hosts]  not applied
[Carrier type]  bipolar

//STRUCTURE: "Device/26"
[Number of organic layers]  2
[Built-in-potential, V]  2.0

//Single layer parameters
[Anode]
[Material name] PEDOT
[Work function, eV] -5.2

[Contact Interface]
[Interface name] no contact interface defined
```

```
[Layer 1]
[Material name]  SY/3
[Thickness, nm]  80.0
[Outcoupling efficiency]  0.18
[LUMO, eV]  -3.0
[HOMO, eV]  -5.4
[Permittivity]  3.0
[Carrier doping]
[Density (Donors), 1/cm^3]  0.0
[Density (Acceptors), 1/cm^3]  0.0

[Mobility Model]  Field dependent model (PF)
[Mobilities]
[Electrons]
[Zero mobility, cm^2/Vs]  1e-11
[C-Factor, (cm/V)^(1/2)]  0.011952
[DOS width, eV]  0.1
[Holes]
[Zero mobility, cm^2/Vs]  1e-07
[C-Factor, (cm/V)^(1/2)]  0.0053452
[DOS width, eV]  0.1

[Traps]
[Trap model]  Gaussian distribution
[Host traps]
[Electrons]
[Trap depth, eV]  0.0
[Trap concentration, 1/cm^3]  0.0
[Trap DOS width, eV]  0.1
[Holes]
[Trap depth, eV]  0.0
[Trap concentration, 1/cm^3]  0.0
[Trap DOS width, eV]  0.1
```

```
[Excitons]
[Singlet host]
[Lifetime, s]  4e-10
[Quenching cross section carriers, cm^2]  0.0
[Quenching cross section excitons, cm^2]  0.0
[Hopping distance, nm]  4.0
[Efficiency of radiative decay]  0.4
[Photon energy, eV]  2.196
[Efficacy, lm/W]  669.522818041635
[Foerster radius, nm]  3.0
[Host-guest distance, nm]  2.0

[Organic Interface]
[Organic Interface name] no organic interface defined

[Layer 2]
[Material name]  SY-HBL
[Thickness, nm]  2.0
[Outcoupling efficiency]  0.0
[LUMO, eV]  -3.0
[HOMO, eV]  -8.4
[Permittivity]  3.0
[Carrier doping]
[Density (Donors), 1/cm^3]  0.0
[Density (Acceptors), 1/cm^3]  0.0

[Mobility Model] Field dependent model (PF)
[Mobilities]
[Electrons]
[Zero mobility, cm^2/Vs]  1e-11
[C-Factor, (cm/V)^(1/2)]  0.011952
[DOS width, eV]  0.1
[Holes]
[Zero mobility, cm^2/Vs]  1e-07
[C-Factor, (cm/V)^(1/2)]  0.0053452
[DOS width, eV]  0.1
```

```
[Traps]
[Trap model]  Gaussian distribution
[Host traps]
[Electrons]
[Trap depth, eV]  0.0
[Trap concentration, 1/cm^3]  0.0
[Trap DOS width, eV]  0.1
[Holes]
[Trap depth, eV]  0.0
[Trap concentration, 1/cm^3]  0.0
[Trap DOS width, eV]  0.1

[Excitons]
[Singlet host]
[Lifetime, s]  4e-10
[Quenching cross section carriers, cm^2]  0.0
[Quenching cross section excitons, cm^2]  0.0
[Hopping distance, nm]  4.0
[Efficiency of radiative decay]  0.4
[Photon energy, eV]  2.196
[Efficacy, lm/W]  669.522818041635
[Foerster radius, nm]  3.0
[Host-guest distance, nm]  2.0

[Contact Interface]
[Contact Interface name]  no contact interface defined

[Cathode]
[Material name] NaSt-Al
[Work function, eV] -3.6

//Parameter variations
[Variation 2]
[Description] OLED/Org. layer2/Ch. carriers/doping/Donor density
[Values] 1.0e+12 1.0e+14 1.0e+016 1.0e+018 1.0e+020
```

Literaturverzeichnis

[1] A. Bernanose, M. Comte, and P. Vouaux, *A new method of emission of light by certain organic compounds*, J. Chim. Phys. **50** 64 (1953).

[2] M. Deußen and H. Bässler, *Organische Leuchtdioden*, Chemie in unserer Zeit **31**(2) 76 (1997).

[3] M. Pope, H. P. Kallmann, and P. Magnante, *Electroluminescence in Organic Crystals*, J. Chem. Phys. **38**(8) 2042 (1963).

[4] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Organic electroluminescent diodes*, Appl. Phys. Lett. **51**(12) 913 (1987).

[5] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, and A. B. Holmes, *Light-emitting diodes based on conjugated polymers*, Nature **347**(6293) 539 (1990).

[6] C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device*, J. Appl. Phys. **90**(10) 5048 (2001).

[7] R. Meerheim, K. Walzer, M. Pfeiffer, and K. Leo, *Ultrastable and efficient red organic light emitting diodes with doped transport layers*, Appl. Phys. Lett. **89**(6) 061111 (2006).

[8] S. Reineke, F. Lindner, G. Schwartz, N. Seidler, K. Walzer, B. Lüssem, and K. Leo, *White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency*, Nature **459**(7244) 234 (2009).

[9] N. Ide, K. Yamae, V. Kittichungchit, H. Tsuji, M. Ota, and T. Komoda, *Development of Extremely High Efficacy White OLED with over 100 lm/W*, J. Photopol. Sci. Technol. **27**(3) 357 (2014).

[10] S. Scholz, D. Kondakov, B. Lussem, and K. Leo, *Degradation Mechanisms and Reactions in Organic Light-Emitting Devices*, Chem. Rev. **115**(16) 8449 (2015).

[11] T. Furukawa, H. Nakanotani, M. Inoue, and C. Adachi, *Dual enhancement of electroluminescence efficiency and operational stability by rapid upconversion of triplet excitons in OLEDs*, Sci. Rep. **5** 8429 (2015).

[12] D. P.-K. Tsang and C. Adachi, *Operational stability enhancement in organic light-emitting diodes with ultrathin Liq interlayers*, Sci. Rep. **6** 22463 (2016).

[13] R. Meerheim, *Quanteneffizienz und Langzeitstabilität monochromer organischer Leuchtdioden*, Dissertation, TU Dresden (2009).

[14] Y. Li, *Organic Optoelectronic Materials*, vol. 91, Springer International Publishing, Cham (2015).

[15] L. Duan, K. Xie, and Y. Qiu, *Review Paper: Progress on efficient cathodes for organic light-emitting diodes*, J. Soc. Inf. Display **19**(6) 453 (2011).

[16] A. Gassmann, *Stabile und effiziente Kathoden für organische Leuchtdioden*, Dissertation, TU Darmstadt, Darmstadt (2010).

[17] J. H. Lee, D. W. Moon, and Y. Yi, *The initial interface formation between Al and tris-(8-hydroquinoline) aluminum (Alq_3) with LiF interlayer*, Org. Electron. **11**(1) 164 (2010).

[18] H. J. Ding and Y. Gao, *The Role of LiF for the Electron Injection in tris-(8-hydroxyquinoline) Aluminum*, in *212th ECS Meeting*, pp. 25–33 (October 7 - October 12, 2007).

[19] N. Koch, *Organic electronic devices and their functional interfaces*, Chem. Phys. Chem. **8**(10) 1438 (2007).

[20] Carl Roth GmbH, *Sicherheitsdatenblatt Lithiumfluorid (Stand: 13.02.2017)*, Carl Roth GmbH (2017).

[21] W. Brütting, editor, *Physics of organic semiconductors*, Wiley-VCH, Weinheim (2005).

[22] M. Schwoerer and H. C. Wolf, *Organic Molecular Solids*, Wiley-VCH, Hoboken (2008).

[23] F. So, editor, *Organic electronics: Materials, processing, devices, and applications*, CRC-Press, Boca Raton, FL and London and New York (2010).

[24] K. C. Kao and W. Hwang, *Electrical transport in solids: With particular reference to organic semiconductors*, Pergamon Press, Oxford (1981).

[25] R. Farchioni and G. Grosso, editors, *Organic Electronic Materials*, Springer, Berlin, Heidelberg (2001).

[26] W. Heywang, *Amorphe und polykristalline Halbleiter*, vol. 18 of *Halbleiter-Elektronik*, Springer, Berlin and Heidelberg (1984).

[27] C. Hamann, J. Heim, and H. Burghardt, *Organische Leiter, Halbleiter und Photoleiter*, Reihe Wissenschaft, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden (1981).

[28] J. Shinar, editor, *Organic Light-Emitting Devices: A Survey*, Springer, New York (2004).

[29] S. Ogawa, editor, *Organic Electronics Materials and Devices*, Springer Japan, Tokyo (2015).

[30] G. Hadziioannou and G. G. Malliaras, editors, *Semiconducting polymers: Chemistry, physics and engineering*, Wiley-VCH, Weinheim, 2. ed. (2007).

[31] A. Wollrab, *Organische Chemie*, Springer, Berlin, Heidelberg (2014).

[32] A. Hädener and H. Kaufmann, *Grundlagen der organischen Chemie*, Birkhäuser Verlag, Basel, 11. ed. (2006).

[33] E. Hering, R. Martin, and M. Stohrer, *Physik für Ingenieure*, Springer, Berlin, Heidelberg (2012).

[34] S. Gasiorowicz, *Quantenphysik*, Oldenbourg, München, 8 ed. (2002).

[35] L. Bergmann and C. Schaefer, *Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 6: Festkörper*, de Gruyter, Berlin, 2 ed. (2005).

[36] S. M. Sze, *Physics of semiconductor devices*, Wiley, New York, 2 ed. (1981).

[37] M. Schwoerer, *Organische Elektronik*, in W. Martienssen and D. Röß, editors, *Physik im 21. Jahrhundert*, Springer, Berlin, Heidelberg (2011).

[38] W. Brütting and W. Rieß, *Grundlagen der organischen Halbleiter*, Physik Journal **7**(5) (2008).

[39] A. Kammoun, *Organische Leuchtdioden aus Polymeren und niedermolekularen Verbindungen für grossflächige OLED-Anzeigen*, Dissertation, TU Braunschweig (2008).

[40] C. Hein, *Anpassung der elektronischen Struktur an organischen Heterokontakten*, Dissertation, TU Darmstadt, Darmstadt (2012).

[41] H. Schaumburg, editor, *Polymere*, Teubner, Stuttgart (1997).

[42] H. Heil, *Injektion, Transport und Elektrolumineszenz in organischen Halbleiterbauelementen*, Dissertation, TU Darmstadt (2004).

[43] C. Fuentes-Hernandez, *Charge Transport and Photogeneration in Organic Semiconductors: Photorefractives and Beyond*, in P.-A. Blanche, editor, *Photorefractive Organic Materials and Applications*, vol. 240 of *Springer Series in Materials Science*, pp. 65–127, Springer International Publishing, Cham (2016).

[44] H. Bässler and A. Köhler, *Charge transport in organic semiconductors*, Top. Curr. Chem. **312** 1 (2012).

[45] H. Bässler, *Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors. A Monte Carlo Simulation Study*, Phys. Stat. Sol. (b) **175**(1) 15 (1993).

[46] A. Miller and E. Abrahams, *Impurity Conduction at Low Concentrations*, Phys. Rev. **120**(3) 745 (1960).

[47] A. Fleißner, *Ladungstransport und elektrische Ermüdung in organischen Leuchtdioden*, Dissertation, TU Darmstadt (2008).

[48] P. M. Borsenberger, L. Pautmeier, and H. Bässler, *Hole transport in bis(4–N,N–diethylamino–2–methylphenyl)-4–methylphenylmethane*, J. Chem. Phys. **95**(2) 1258 (1991).

[49] S. Heun, H. Bässler, and P. Borsenberger, *The spectral assessment of the origin of the polaronic contribution to charge transport in a highly conjugated triarylamine donor molecule*, Chem. Phys. **200**(1-2) 265 (1995).

[50] H. C. F. Martens, P. W. M. Blom, and H. F. M. Schoo, *Comparative study of hole transport in poly(p -phenylene vinylene) derivatives*, Phys. Rev. B **61**(11) 7489 (2000).

[51] R. Coehoorn, W. F. Pasveer, P. A. Bobbert, and M. A. J. Michels, *Charge-carrier concentration dependence of the hopping mobility in organic materials with Gaussian disorder*, Phys. Rev. B **72**(15) (2005).

[52] G. A. H. Wetzelaer, *Charge Transport and Recombination in Organic-Semiconductor Diodes*, Dissertation, Universität Groningen (2014).

[53] W. F. Pasveer, J. Cottaar, C. Tanase, R. Coehoorn, P. A. Bobbert, P. W. M. Blom, D. M. de Leeuw, and M. A. J. Michels, *Unified description of charge-carrier mobilities in disordered semiconducting polymers*, Phys. Rev. Lett. **94**(20) 206601 (2005).

[54] S. van Mensfoort and R. Coehoorn, *Effect of Gaussian disorder on the voltage dependence of the current density in sandwich-type devices based on organic semiconductors*, Phys. Rev. B **78**(8) (2008).

[55] N. von Malm, J. Steiger, R. Schmechel, and H. von Seggern, *Trap engineering in organic hole transport materials*, J. Appl. Phys. **89**(10) 5559 (2001).

[56] A. J. Campbell, D. D. C. Bradley, and D. G. Lidzey, *Space-charge limited conduction with traps in poly(phenylene vinylene) light emitting diodes*, J. Appl. Phys. **82**(12) 6326 (1997).

[57] M. Grundmann, *The Physics of Semiconductors*, Springer, Berlin, Heidelberg (2006).

[58] S. Scheinert and G. Paasch, *Fabrication and analysis of polymer field-effect transistors*, Phys. Stat. Sol. (a) **201**(6) 1263 (2004).

[59] C. W. Tang, *Two–layer organic photovoltaic cell*, Appl. Phys. Lett. **48**(2) 183 (1986).

[60] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, and J. C. Hummelen, *Plastic Solar Cells*, Adv. Funct. Mater. **11**(1) 15 (2001).

[61] G. Horowitz, *Organic Field-Effect Transistors*, Adv. Mater. **10**(5) 365 (1998).

[62] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and A. G. MacDiarmid, *Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene*, Phys. Rev. Lett. **39**(17) 1098 (1977).

[63] M. Pfeiffer, K. Leo, X. Zhou, J. Huang, M. Hofmann, A. Werner, and J. Blochwitz-Nimoth, *Doped organic semiconductors: Physics and application in light emitting diodes*, Org. Electron. **4**(2-3) 89 (2003).

[64] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, and K. Seki, *Energy Level Alignment and Interfacial Electronic Structures at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces*, Adv. Mater. **11**(8) 605 (1999).

[65] G. Paasch, H. Peisert, M. Knupfer, J. Fink, and S. Scheinert, *Mixing of interface dipole and band bending at organic/metal interfaces in the case of exponentially distributed transport states*, J. Appl. Phys. **93**(10) 6084 (2003).

[66] I. G. Hill, A. J. Mäkinen, and Z. H. Kafafi, *Distinguishing between interface dipoles and band bending at metal/tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum interfaces*, Appl. Phys. Lett. **77**(12) 1825 (2000).

[67] R. Schlaf, C. D. Merritt, L. A. Crisafulli, and Z. H. Kafafi, *Organic semiconductor interfaces: Discrimination between charging and band bending related shifts in frontier orbital line-up measurements with photoemission spectroscopy*, J. Appl. Phys. **86**(10) 5678 (1999).

[68] M. Schreil, *Erzeugung großflächiger Leuchtdioden in einem vertikalen In-Line-Bedampfungssystem*, Dissertation, TU Dresden (2004).

[69] M. Slawinski, *OLED-Technologie für hocheffiziente Beleuchtungsanwendungen*, Dissertation, RWTH Aachen, Aachen (2014).

[70] M. A. Abkowitz, H. A. Mizes, and J. S. Facci, *Emission limited injection by thermally assisted tunneling into a trap–free transport polymer*, Appl. Phys. Lett. **66**(10) 1288 (1995).

[71] J. G. Simmons, *Richardson-Schottky Effect in Solids*, Phys. Rev. Lett. **15**(25) 967 (1965).

[72] J. Hanisch, *Optimierung von Kathoden und Zwischenschichten für Polymersolarzellen*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (2009).

[73] J. C. Scott, *Metal–organic interface and charge injection in organic electronic devices*, J. Vac. Sci. Technol. A **21**(3) 521 (2003).

[74] Y. Gartstein and E. M. Conwell, *Field-dependent thermal injection into a disordered molecular insulator*, Chem. Phys. Lett. **255**(1-3) 93 (1996).

[75] P. S. Davids, I. H. Campbell, and D. L. Smith, *Device model for single carrier organic diodes*, J. Appl. Phys. **82**(12) 6319 (1997).

[76] V. I. Arkhipov, E. V. Emelianova, Y. H. Tak, and H. Bässler, *Charge injection into light-emitting diodes: Theory and experiment*, J. Appl. Phys. **84**(2) 848 (1998).

[77] J. Scott and G. G. Malliaras, *Charge injection and recombination at the metal–organic interface*, Chem. Phys. Lett. **299**(2) 115 (1999).

[78] G. G. Malliaras and J. C. Scott, *Numerical simulations of the electrical characteristics and the efficiencies of single-layer organic light emitting diodes*, J. Appl. Phys. **85**(10) 7426 (1999).

[79] R. H. Fowler and L. Nordheim, *Electron Emission in Intense Electric Fields*, Proc. Roy. Soc. A **119**(781) 173 (1928).

[80] A. Gehring and S. Selberherr, *Modeling of Tunneling Current and Gate Dielectric Reliability for Nonvolatile Memory Devices*, IEEE Trans. Device Mater. Rel. **4**(3) 306 (2004).

[81] A. Köhler and H. Bässler, *Electronic Processes in Organic Semiconductors*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany (2015).

[82] H. Frohne, D. Müller, N. Reckenfuss, P. Rudati, and K. Meerholz, *Optimization of organic semiconductor devices by anode modification*, Proc. SPIE **4800**(1) 172 (2003).

[83] S. J. Martin, J. M. Lupton, I. D. W. Samuel, and A. B. Walker, *Modelling temperature-dependent current voltage characteristics of an MEH-PPV organic light emitting device*, J. Phys.: Condens. Matter **14**(42) 9925 (2002).

[84] I. D. Parker, *Carrier tunneling and device characteristics in polymer light–emitting diodes*, J. Appl. Phys. **75**(3) 1656 (1994).

[85] S. J. Martin, G. L. Verschoor, M. A. Webster, and A. B. Walker, *The internal electric field distribution in bilayer organic light emitting diodes*, Org. Electron. **3**(3-4) 129 (2002).

[86] L.-W. Chong, Y.-L. Lee, T.-C. Wen, and T.-F. Guo, *Self-assembled monolayer-modified Ag anode for top-emitting polymer light-emitting diodes*, Appl. Phys. Lett. **89**(23) 233513 (2006).

[87] C.-C. Lee, M.-Y. Chang, P.-T. Huang, Y. C. Chen, Y. Chang, and S.-W. Liu, *Electrical and optical simulation of organic light-emitting devices with fluorescent dopant in the emitting layer*, J. Appl. Phys. **101**(11) 114501 (2007).

[88] Y. Kim, *Power-law-type electron injection through lithium fluoride nanolayers in phosphorescence organic light-emitting devices*, Nanotechnology **19**(35) 355207 (2008).

[89] P. Stallinga, *Electrical Characterization of Organic Electronic Materials and Devices*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK (2009).

[90] M. Fröbel, S. Hofmann, K. Leo, and M. C. Gather, *Optimizing the internal electric field distribution of alternating current driven organic light-emitting devices for a reduced operating voltage*, Appl. Phys. Lett. **104**(7) 071105 (2014).

[91] G. He, O. Schneider, D. Qin, X. Zhou, M. Pfeiffer, and K. Leo, *Very high-efficiency and low voltage phosphorescent organic light-emitting diodes based on a p-i-n junction*, J. Appl. Phys. **95**(10) 5773 (2004).

[92] Y.-E. Kim, H. Park, and J.-J. Kim, *Enhanced quantum efficiency in polymer electroluminescence devices by inserting a tunneling barrier formed by Langmuir–Blodgett films*, Appl. Phys. Lett. **69**(5) 599 (1996).

[93] L. S. Hung, C. W. Tang, and M. G. Mason, *Enhanced electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode*, Appl. Phys. Lett. **70**(2) 152 (1997).

[94] J. M. Zhao, Y. Q. Zhan, S. T. Zhang, X. J. Wang, Y. C. Zhou, Y. Wu, Z. J. Wang, X. M. Ding, and X. Y. Hou, *Mechanisms of injection enhancement in organic light-emitting diodes through insulating buffer*, Appl. Phys. Lett. **84**(26) 5377 (2004).

[95] C. V. Hoven, R. Yang, A. Garcia, V. Crockett, A. J. Heeger, G. C. Bazan, and T.-Q. Nguyen, *Electron injection into organic semiconductor devices from high work function cathodes*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **105**(35) 12730 (2008).

[96] S. E. Shaheen, G. E. Jabbour, M. M. Morrell, Y. Kawabe, B. Kippelen, N. Peyghambarian, M.-F. Nabor, R. Schlaf, E. A. Mash, and N. R. Armstrong, *Bright blue organic light-emitting diode with improved color purity using a LiF/Al cathode*, J. Appl. Phys. **84**(4) 2324 (1998).

[97] R. Schlaf, B. A. Parkinson, P. A. Lee, K. W. Nebesny, G. Jabbour, B. Kippelen, N. Peyghambarian, and N. R. Armstrong, *Photoemission spectroscopy of LiF coated Al and Pt electrodes*, J. Appl. Phys. **84**(12) 6729 (1998).

[98] G. Greczynski, M. Fahlman, and W. R. Salaneck, *An experimental study of poly(9,9-dioctyl-fluorene) and its interfaces with Li, Al, and LiF*, J. Chem. Phys. **113**(6) 2407 (2000).

[99] H. Heil, J. Steiger, S. Karg, M. Gastel, H. Ortner, H. von Seggern, and M. Stößel, *Mechanisms of injection enhancement in organic light-emitting diodes through an Al/LiF electrode*, J. Appl. Phys. **89**(1) 420 (2001).

[100] Y. D. Jin, X. B. Ding, J. Reynaert, V. I. Arkhipov, G. Borghs, P. L. Heremans, and M. van der Auweraer, *Role of LiF in polymer light-emitting diodes with LiF-modified cathodes*, Org. Electron. **5**(6) 271 (2004).

[101] M. Y. Chan, S. L. Lai, M. K. Fung, C. S. Lee, and S. T. Lee, *Highly efficient and substrate independent CsF/Yb/Ag cathodes for organic light-emitting devices*, Chem. Phys. Lett. **374**(3-4) 215 (2003).

[102] U. Albrecht and H. Bässler, *Langevin-Type Charge Carrier Recombination in a Disordered Hopping System*, Phys. Stat. Sol. (b) **191**(2) 455 (1995).

[103] J. J. M. van der Holst, F. W. A. van Oost, R. Coehoorn, and P. A. Bobbert, *Electron-hole recombination in disordered organic semiconductors: Validity of the Langevin formula*, Phys. Rev. B **80**(23) (2009).

[104] U. Albrecht and H. Bässler, *Efficiency of charge recombination in organic light emitting diodes*, Chem. Phys. **199**(2-3) 207 (1995).

[105] P. W. M. Blom, M. J. M. de Jong, and S. Breedijk, *Temperature dependent electron-hole recombination in polymer light-emitting diodes*, Appl. Phys. Lett. **71**(7) 930 (1997).

[106] P. K. Nayak, *Exciton binding energy in small organic conjugated molecule*, Synth. Met. **174** 42 (2013).

[107] M. Knupfer, *Exciton binding energies in organic semiconductors*, Appl. Phys. A **77**(5) 623 (2003).

[108] D. Cahen, A. Kahn, and E. Umbach, *Energetics of molecular interfaces*, Mater. Today **8**(7) 32 (2005).

[109] T. Wehlus, *Anorganisch-organische Hybridsysteme als Funktionsstrukturen für die integrierte Optoelektronik*, Dissertation, Universität Augsburg, Augsburg (2011).

[110] A. K. Topczak, *Mechanismen des exzitonischen Transports und deren Dynamik in molekularen Dünnschichten für die organische Photovoltaik*, Dissertation, Universität Würzburg, Würzburg (2015).

[111] K. Fehse, *Organische Leuchtdioden mit Polymeranoden*, Dissertation, TU Dresden, Dresden (2007).

[112] T. Tsutsui, M.-J. Yang, M. Yahiro, K. Nakamura, T. Watanabe, T. Tsuji, Y. Fukuda, T. Wakimoto, and S. Miyaguchi, *High Quantum Efficiency in Organic Light-Emitting Devices with Iridium-Complex as a Triplet Emissive Center*, Jpn. J. Appl. Phys. **38**(Part 2, No. 12B) L1502 (1999).

[113] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Excitonic singlet-triplet ratio in a semiconducting organic thin film*, Phys. Rev. B **60**(20) 14422 (1999).

[114] D. Y. Kondakov, T. D. Pawlik, T. K. Hatwar, and J. P. Spindler, *Triplet annihilation exceeding spin statistical limit in highly efficient fluorescent organic light-emitting diodes*, J. Appl. Phys. **106**(12) 124510 (2009).

[115] D. Yokoyama, Y. Park, B. Kim, S. Kim, Y.-J. Pu, J. Kido, and J. Park, *Dual efficiency enhancement by delayed fluorescence and dipole orientation in high-efficiency fluorescent organic light-emitting diodes*, Appl. Phys. Lett. **99**(12) 123303 (2011).

[116] H. Yersin, A. F. Rausch, R. Czerwieniec, T. Hofbeck, and T. Fischer, *The triplet state of organo-transition metal compounds. Triplet harvesting and singlet harvesting for efficient OLEDs*, Coord. Chem. Rev. **255**(21-22) 2622 (2011).

[117] T. Förster, *Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz*, Ann. Phys. **437**(1-2) 55 (1948).

[118] D. L. Dexter, *A Theory of Sensitized Luminescence in Solids*, J. Chem. Phys. **21**(5) 836 (1953).

[119] O. V. Mikhnenko, P. W. M. Blom, and T.-Q. Nguyen, *Exciton diffusion in organic semiconductors*, Energy Environ. Sci. **8**(7) 1867 (2015).

[120] R. Meerheim, S. Scholz, S. Olthof, G. Schwartz, S. Reineke, K. Walzer, and K. Leo, *Influence of charge balance and exciton distribution on efficiency and lifetime of phosphorescent organic light-emitting devices*, J. Appl. Phys. **104**(1) 014510 (2008).

[121] M. Ikai, S. Tokito, Y. Sakamoto, T. Suzuki, and Y. Taga, *Highly efficient phosphorescence from organic light-emitting devices with an exciton-block layer*, Appl. Phys. Lett. **79**(2) 156 (2001).

[122] H. Yersin, *Triplet Emitters for OLED Applications. Mechanisms of Exciton Trapping and Control of Emission Properties*, Top. Curr. Chem. **241** 1 (2004).

[123] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices*, Nature **395**(6698) 151 (1998).

[124] D. M. Zink, L. Bergmann, D. Ambrosek, M. Wallesch, D. Volz, and M. Mydlak, *Singlet harvesting copper-based emitters: A modular approach towards next-generation OLED technology*, Transl. Mater. Res. **1**(1) 015003 (2014).

[125] D. Volz, T. Baumann, M. Wallesch, and S. Bräse, *Late bloomers: Copper complexes in organic LEDs*, SPIE Newsroom (2014).

[126] W. Brütting, *Physikalische Grundlagen organischer Leuchtdioden*, Cluster-Forum "Materialien für die Polymerelektronik", Fürth (2008).

[127] R. Meerheim, M. Furno, S. Hofmann, B. Lüssem, and K. Leo, *Quantification of energy loss mechanisms in organic light-emitting diodes*, Appl. Phys. Lett. **97**(25) 253305 (2010).

[128] M. Deussen, P. Haring Bolivar, G. Wegmann, H. Kurz, and H. Bässler, *Electric field-induced photoluminescence quenching in molecularly doped polymer light-emitting diodes*, Chem. Phys. **207**(1) 147 (1996).

[129] H. Becker, S. E. Burns, and R. H. Friend, *Effect of metal films on the photoluminescence and electroluminescence of conjugated polymers*, Phys. Rev. B **56**(4) 1893 (1997).

[130] N. C. Greenham, I. Samuel, G. R. Hayes, R. T. Phillips, Y. Kessener, S. C. Moratti, A. B. Holmes, and R. H. Friend, *Measurement of absolute photoluminescence quantum efficiencies in conjugated polymers*, Chem. Phys. Lett. **241**(1-2) 89 (1995).

[131] M. Groß, *Poly(4,4'-dimethoxybithiophen)-Filme als polymere Anoden mit variabler Austrittsarbeit*, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München (2000).

[132] N. K. Patel, S. Cina, and J. H. Burroughes, *High-efficiency organic light-emitting diodes*, IEEE J. Select. Topics Quantum Electron. **8**(2) 346 (2002).

[133] W. Brütting, J. Frischeisen, T. D. Schmidt, B. J. Scholz, and C. Mayr, *Device efficiency of organic light-emitting diodes: Progress by improved light outcoupling*, Phys. Stat. Sol. (a) **210**(1) 44 (2013).

[134] D. Z. Garbuzov, S. R. Forrest, A. G. Tsekoun, P. E. Burrows, V. Bulović, and M. E. Thompson, *Organic films deposited on Si p – n junctions: Accurate measurements of fluorescence internal efficiency, and application to luminescent antireflection coatings*, J. Appl. Phys. **80**(8) 4644 (1996).

[135] C. Im, *Optoelektronische Eigenschaften von Pi-konjugierten Polymeren*, Dissertation, Philipps - Universität Marburg (2002).

[136] S. R. Tseng, Y. S. Chen, H. F. Meng, H. C. Lai, C. H. Yeh, S. F. Horng, H. H. Liao, and C. S. Hsu, *Electron transport and electroluminescent efficiency of conjugated polymers*, Synth. Met. **159**(1–2) 137 (2009).

[137] S. Gambino, A. K. Bansal, and I. D. Samuel, *Photophysical and charge-transporting properties of the copolymer SuperYellow*, Org. Electron. **14**(8) 1980 (2013).

[138] H. Nakanotani, T. Higuchi, T. Furukawa, K. Masui, K. Morimoto, M. Numata, H. Tanaka, Y. Sagara, T. Yasuda, and C. Adachi, *High-efficiency organic light-emitting diodes with fluorescent emitters*, Nat. Commun. **5** 4016 (2014).

[139] S. Nowy, B. C. Krummacher, J. Frischeisen, N. A. Reinke, and W. Brütting, *Light extraction and optical loss mechanisms in organic light-emitting diodes: Influence of the emitter quantum efficiency*, J. Appl. Phys. **104**(12) 123109 (2008).

[140] S. Nowy, *Understanding losses in OLEDs: Optical device simulation and electrical characterization using impedance spectroscopy*, Dissertation, Universität Augsburg (2010).

[141] I. G. Hill, A. Kahn, Z. G. Soos, and Pascal, Jr, R.A., *Charge-separation energy in films of pi-conjugated organic molecules*, Chem. Phys. Lett. **327**(3-4) 181 (2000).

[142] S. Höfle, *Flüssigprozessierte organische Tandem-Leuchtdioden*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (2014).

[143] T. Tsutsui, E. Aminaka, C. P. Lin, and D.-U. Kim, *Extended molecular design concept of molecular materials for electroluminescence: Sublimed-dye films, molecularly doped polymers and polymers with chromophores*, Philos. Trans. R. Soc. Lond. A **355**(1725) 801 (1997).

[144] T. Tsutsui, *Electroluminescence in Small Molecules*, in Z. Kafafi, editor, *Organic Electroluminescence*, vol. 94 of *Optical Science and Engineering*, pp. 1–21, CRC Press (2005).

[145] J. Lee, N. Chopra, and F. So, *Cavity effects on light extraction in organic light emitting devices*, Appl. Phys. Lett. **92**(3) 033303 (2008).

[146] S. Nowy, J. Frischeisen, and W. Brütting, *Simulation based optimization of light-outcoupling in organic light-emitting diodes*, in F. So and C. Adachi, editors, *SPIE Photonic Devices + Applications*, SPIE Proceedings, p. 74151C, SPIE (2009).

[147] T. Tsujimura, *OLED display fundamentals and applications*, Wiley series in display technology, John Wiley & Sons Inc, Hoboken, New Jersey, 2. ed. (2017).

[148] K. Saxena, V. K. Jain, and D. S. Mehta, *A review on the light extraction techniques in organic electroluminescent devices*, Opt. Mater. **32**(1) 221 (2009).

[149] M. C. Gather and S. Reineke, *Recent advances in light outcoupling from white organic light-emitting diodes*, J. Photon. Energy **5**(1) 057607 (2015).

[150] T. Bocksrocker, *Technologien für das Lichtmanagement in organischen Leuchtdioden*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe (2013).

[151] X. Gong, M. R. Robinson, J. C. Ostrowski, D. Moses, G. C. Bazan, and A. J. Heeger, *High-Efficiency Polymer-Based Electrophosphorescent Devices*, Adv. Mater. **14**(8) 581 (2002).

[152] C. Y. B. Ng, K. H. Yeoh, T. J. Whitcher, N. A. Talik, K. L. Woon, T. Saisopa, H. Nakajima, R. Supruangnet, and P. Songsiriritthigul, *High efficiency solution processed fluorescent yellow organic light-emitting diode through fluorinated alcohol treatment at the emissive layer/cathode interface*, J. Phys. D: Appl. Phys. **47**(1) 015106 (2014).

[153] H. Chun, P. Manousiadis, S. Rajbhandari, D. A. Vithanage, G. Faulkner, D. Tsonev, J. J. D. McKendry, S. Videv, E. Xie, E. Gu, M. D. Dawson, H. Haas, G. A. Turnbull, I. D. W. Samuel, and D. C. O'Brien, *Visible Light Communication Using a Blue GaN uLED and Fluorescent Polymer Color Converter*, IEEE Photon. Technol. Lett. **26**(20) 2035 (2014).

[154] E. B. Namdas, M. Tong, P. Ledochowitsch, S. R. Mednick, J. D. Yuen, D. Moses, and A. J. Heeger, *Low Thresholds in Polymer Lasers on Conductive Substrates by Distributed Feedback Nanoimprinting: Progress Toward Electrically Pumped Plastic Lasers*, Adv. Mater. **21**(7) 799 (2009).

[155] Y. Kwon, Y. Kim, H. Lee, C. Lee, and J. Kwak, *Composite film of poly(3,4-ethylenedioxythiophene): Poly(styrenesulfonate) and MoO_3 as an efficient hole injection layer for polymer light-emitting diodes*, Org. Electron. **15**(6) 1083 (2014).

[156] A. Köhnen, M. Irion, M. C. Gather, N. Rehmann, P. Zacharias, and K. Meerholz, *Highly color-stable solution-processed multilayer WOLEDs for lighting application*, J. Mater. Chem. **20**(16) 3301 (2010).

[157] L. Schöler, K. Seibel, K. Panczyk, and M. Böhm, *An integrated PLED – A light source for application specific lab-on-microchips (ALM): MNE '08 The 34th International Conference on Micro- and Nano-Engineering (MNE)*, Microelectron. Eng. **86**(4–6) 1502 (2009).

[158] S. Höfle, T. Lutz, A. Egel, F. Nickel, S. W. Kettlitz, G. Gomard, U. Lemmer, and A. Colsmann, *Influence of the Emission Layer Thickness on the Optoelectronic Properties of Solution Processed Organic Light-Emitting Diodes*, ACS Photonics **1**(10) 968 (2014).

[159] A. Gassmann, C. Melzer, and H. von Seggern, *The Li_3PO_4/Al electrode: An alternative, efficient cathode for organic light-emitting diodes*, Synth. Met. **161**(23-24) 2575 (2012).

[160] K. Xie, J. Qiao, L. Duan, Y. Li, D. Zhang, G. Dong, L. Wang, and Y. Qiu, *Organic cesium salt as an efficient electron injection material for organic light-emitting diodes*, Appl. Phys. Lett. **93**(18) 183302 (2008).

[161] G. E. Jabbour, B. Kippelen, N. R. Armstrong, and N. Peyghambarian, *Aluminum based cathode structure for enhanced electron injection in electroluminescent organic devices*, Appl. Phys. Lett. **73**(9) 1185 (1998).

[162] S. J. Kang, D. S. Park, S. Y. Kim, C. N. Whang, K. Jeong, and S. Im, *Enhancing the electroluminescent properties of organic light-emitting devices using a thin NaCl layer*, Appl. Phys. Lett. **81**(14) 2581 (2002).

[163] C. H. Lee, *Enhanced efficiency and durability of organic electroluminescent devices by inserting a thin insulating layer at the Alq_3/cathode interface*, Synth. Met. **91**(1-3) 125 (1997).

[164] Y. Yi, S. J. Kang, K. Cho, J. M. Koo, K. Han, K. Park, M. Noh, C. N. Whang, and K. Jeong, *Origin of the improved luminance-voltage characteristics and stability in organic light-emitting device using CsCl electron injection layer*, Appl. Phys. Lett. **86**(21) 213502 (2005).

[165] X. Zheng, Y. Wu, R. Sun, W. Zhu, X. Jiang, Z. Zhang, and S. Xu, *Efficiency improvement of organic light-emitting diodes using 8-hydroxy-quinolinato lithium as an electron injection layer*, Thin Solid Films **478**(1-2) 252 (2005).

[166] G. A. H. Wetzelaer, A. Najafi, R. J. P. Kist, M. Kuik, and P. W. M. Blom, *Efficient electron injection from solution-processed cesium stearate interlayers in organic light-emitting diodes*, Appl. Phys. Lett. **102**(5) 053301 (2013).

[167] Q. Xu, J. Ouyang, Y. Yang, T. Ito, and J. Kido, *Ultrahigh efficiency green polymer light-emitting diodes by nanoscale interface modification*, Appl. Phys. Lett. **83**(23) 4695 (2003).

[168] H. Tang, F. Li, and J. Shinar, *Bright high efficiency blue organic light-emitting diodes with Al_2O_3/Al cathodes*, Appl. Phys. Lett. **71**(18) 2560 (1997).

[169] H. Youn and M. Yang, *Solution processed polymer light-emitting diodes utilizing a ZnO/organic ionic interlayer with Al cathode*, Appl. Phys. Lett. **97**(24) 243302 (2010).

[170] S. Shi, D. Ma, and J. Peng, *Improved electron injection in organic light-emitting devices with a lithium acetylacetonate [Li(acac)]/aluminium bilayer cathode*, Semicond. Sci. Technol. **22**(3) 249 (2007).

[171] Y.-M. Wang, F. Teng, Q.-C. Zhou, and Y.-S. Wang, *Multiple roles of bathocuproine employed as a buffer-layer in organic light-emitting diodes*, Appl. Surf. Sci. **252**(6) 2355 (2006).

[172] T.-H. Liu, *Lithium manganese oxide as an effective buffer layer between organic and metal layers in organic light-emitting devices*, Appl. Phys. Lett. **89**(10) 102101 (2006).

[173] H. W. Choi, S. Y. Kim, W.-K. Kim, and J.-L. Lee, *Enhancement of electron injection in inverted top-emitting organic light-emitting diodes using an insulating magnesium oxide buffer layer*, Appl. Phys. Lett. **87**(8) 082102 (2005).

[174] P. Shakya, P. Desai, R. J. Curry, and W. P. Gillin, *Improved electron injection into Alq_3 based devices using a thin Erq_3 injection layer*, J. Phys. D: Appl. Phys. **41**(8) 085108 (2008).

[175] Y. Q. Zhan, Z. H. Xiong, H. Z. Shi, S. T. Zhang, Z. Xu, G. Y. Zhong, J. He, J. M. Zhao, Z. J. Wang, E. Obbard, H. J. Ding, X. J. Wang, X. M. Ding, W. Huang, and X. Y. Hou, *Sodium stearate, an effective amphiphilic molecule buffer material between organic and metal layers in organic light-emitting devices*, Appl. Phys. Lett. **83**(8) 1656 (2003).

[176] S. T. Zhang, X. M. Ding, J. M. Zhao, H. Z. Shi, J. He, Z. H. Xiong, H. J. Ding, E. G. Obbard, Y. Q. Zhan, W. Huang, and X. Y. Hou, *Buffer-layer-induced barrier reduction: Role of tunneling in organic light-emitting devices*, Appl. Phys. Lett. **84**(3) 425 (2004).

[177] J.-A. Gan, Q. L. Song, X. Y. Hou, K. Chen, and H. Tian, *1,8-Naphthalimides for non-doping OLEDs: the tunable emission color from blue, green to red*, J. Photochem. Photobiol. A **162**(2–3) 399 (2004).

[178] H. Siemund, F. Bröcker, and H. Göbel, *Enhancing the electron injection in polymer light-emitting diodes using a sodium stearate/aluminum bilayer cathode*, Org. Electron. **14**(1) 335 (2013).

[179] H. Siemund, K.-H. Remus, and H. Göbel, *Reducing the degradation of polymer light-emitting diodes with sodium stearate/aluminium bilayer cathode (Poster presentation)*, 6th Int. Symp. on Technologies for Polymer Electronics (TPE 14), Ilmenau, Germany (2014).

[180] T.-W. Lee and Y. Chung, *Control of the Surface Composition of a Conducting-Polymer Complex Film to Tune the Work Function*, Adv. Funct. Mater. **18**(15) 2246 (2008).

[181] H. Y. Yu, X. D. Feng, D. Grozea, Z. H. Lu, R. N. S. Sodhi, A.-M. Hor, and H. Aziz, *Surface electronic structure of plasma-treated indium tin oxides*, Appl. Phys. Lett. **78**(17) 2595 (2001).

[182] M. Utsumi, N. Matsukaze, A. Kumagai, Y. Shiraishi, Y. Kawamura, and N. Furusho, *Effect of UV treatment on anode surface in organic EL displays*, Thin Solid Films **363**(1-2) 13 (2000).

[183] F. So and D. Kondakov, *OLEDs: Degradation Mechanisms in Small-Molecule and Polymer Organic Light-Emitting Diodes*, Adv. Mater. **22**(34) 3762 (2010).

[184] Heraeus Deutschland GmbH & Co. KG, *Clevios P VP Al 4083 data sheet*, Heraeus GmbH & Co. KG (2016).

[185] M. P. de Jong, L. J. van IJzendoorn, and M. J. A. de Voigt, *Stability of the interface between indium-tin-oxide and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) in polymer light-emitting diodes*, Appl. Phys. Lett. **77**(14) 2255 (2000).

[186] S. T. Lee, Z. Q. Gao, and L. S. Hung, *Metal diffusion from electrodes in organic light-emitting diodes*, Appl. Phys. Lett. **75**(10) 1404 (1999).

[187] W. H. Kim, A. J. Mäkinen, N. Nikolov, R. Shashidhar, H. Kim, and Z. H. Kafafi, *Molecular organic light-emitting diodes using highly conducting polymers as anodes*, Appl. Phys. Lett. **80**(20) 3844 (2002).

[188] M.-H. Park, J.-H. Li, A. Kumar, G. Li, and Y. Yang, *Doping of the Metal Oxide Nanostructure and its Influence in Organic Electronics*, Adv. Funct. Mater. **19**(8) 1241 (2009).

[189] Merck KGaA, *Certificate of Analysis for PDY-132 ("Super Yellow")*, Merck KGaA (2010).

[190] W. M. V. Wan, N. C. Greenham, and R. H. Friend, *Interference effects in anisotropic optoelectronic devices*, J. Appl. Phys. **87**(5) 2542 (2000).

[191] J. Grüner, F. Cacialli, and R. H. Friend, *Emission enhancement in single-layer conjugated polymer microcavities*, J. Appl. Phys. **80**(1) 207 (1996).

[192] D. E. Markov and P. W. M. Blom, *Exciton quenching in poly(phenylene vinylene) polymer light-emitting diodes*, Appl. Phys. Lett. **87**(23) 233511 (2005).

[193] Y. Tomita and T. Nakayama, *Theory of Metal-Atom Diffusion in Organic Systems*, in H. Ishii, K. Kudo, T. Nakayama, and N. Ueno, editors, *Electronic Processes in Organic Electronics*, vol. 209 of *Springer Series in Materials Science*, pp. 303–317, Springer Japan, Tokyo (2015).

[194] J. Shen, D. Wang, E. Langlois, W. Barrow, P. Green, C. Tang, and J. Shi, *Degradation mechanisms in organic light emitting diodes*, Synth. Met. **111-112** 233 (2000).

[195] M. Stössel, J. Staudigel, F. Steuber, J. Simmerer, and A. Winnacker, *Impact of the cathode metal work function on the performance of vacuum-deposited organic light emitting-devices*, Appl. Phys. A **68**(4) 387 (1999).

[196] A. Dodabalapur, *Organic light emitting diodes*, Solid State Commun. **102**(2-3) 259 (1997).

[197] H. Fujikawa, T. Mori, K. Noda, M. Ishii, S. Tokito, and Y. Taga, *Organic electroluminescent devices using alkaline-earth fluorides as an electron injection layer*, J. Lumin. **87-89** 1177 (2000).

[198] Z. Yu, Q. Zhang, L. Li, Q. Chen, X. Niu, J. Liu, and Q. Pei, *Highly Flexible Silver Nanowire Electrodes for Shape-Memory Polymer Light-Emitting Diodes*, Adv. Mater. **23**(5) 664 (2011).

[199] D. Kolosov, D. S. English, V. Bulovic, P. F. Barbara, S. R. Forrest, and M. E. Thompson, *Direct observation of structural changes in organic light emitting devices during degradation*, J. Appl. Phys. **90**(7) 3242 (2001).

[200] R. I. R. Blyth, S. A. Sardar, F. P. Netzer, and M. G. Ramsey, *Influence of oxygen on band alignment at the organic/aluminum interface*, Appl. Phys. Lett. **77**(8) 1212 (2000).

[201] Y. Vaynzof, T. J. Dennes, J. Schwartz, and A. Kahn, *Enhancement of electron injection into a light-emitting polymer from an aluminum oxide cathode modified by a self-assembled monolayer*, Appl. Phys. Lett. **93**(10) 103305 (2008).

[202] J. Hwang, A. Wan, and A. Kahn, *Energetics of metal–organic interfaces: New experiments and assessment of the field*, Mater. Sci. Eng. R-Rep. **64**(1–2) 1 (2009).

[203] Y. Shao, G. C. Bazan, and A. J. Heeger, *Long-Lifetime Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells*, Adv. Mater. **19**(3) 365 (2007).

[204] C. W. Tang, *OLED Degradation Issues*, DOE-SSL R&D Workshop, San Diego (2011).

[205] C.-H. Hsiao, Y.-H. Chen, T.-C. Lin, C.-C. Hsiao, and J.-H. Lee, *Recombination zone in mixed-host organic light-emitting devices*, Appl. Phys. Lett. **89**(16) 163511 (2006).

[206] C. Li, T. Tsuboi, and W. Huang, *Recombination zone in organic light emitting diodes with emitting layer of diphenylanthracene-derivative host*, Phys. Procedia **14** 213 (2011).

[207] D. Y. Kondakov, J. R. Sandifer, C. W. Tang, and R. H. Young, *Nonradiative recombination centers and electrical aging of organic light-emitting diodes: Direct connection between accumulation of trapped charge and luminance loss*, J. Appl. Phys. **93**(2) 1108 (2003).

[208] T. Nguyen, J. Ip, P. Jolinat, and P. Destruel, *XPS and sputtering study of the Alq_3/electrode interfaces in organic light emitting diodes*, Appl. Surf. Sci. **172**(1-2) 75 (2001).

[209] J. Staudigel, M. Stoessel, F. Steuber, and J. Simmerer, *A quantitative numerical model of multilayer vapor-deposited organic light emitting diodes*, J. Appl. Phys. **86**(7) 3895 (1999).

[210] C. Blades and A. B. Walker, *Simulation of organic light-emitting diodes*, Synth. Met. **111-112** 335 (2000).

[211] B. Ruhstaller, S. A. Carter, S. Barth, H. Riel, W. Riess, and J. C. Scott, *Transient and steady-state behavior of space charges in multilayer organic light-emitting diodes*, J. Appl. Phys. **89**(8) 4575 (2001).

[212] B. Masenelli, E. Tutis, M. N. Bussac, and L. Zuppiroli, *Numerical model for injection and transport in multilayers OLEDs*, Synth. Met. **122**(1) 141 (2001).

[213] B. Ruhstaller, T. Beierlein, H. Riel, S. Karg, J. C. Scott, and W. Riess, *Simulating electronic and optical processes in multilayer organic light-emitting devices*, IEEE J. Select. Topics Quantum Electron. **9**(3) 723 (2003).

[214] C.-C. Lee, M.-Y. Chang, Y.-D. Jong, T.-W. Huang, C.-S. Chu, and Y. Chang, *Numerical Simulation of Electrical and Optical Characteristics of Multilayer Organic Light-Emitting Devices*, Jpn. J. Appl. Phys. **43**(11A) 7560 (2004).

[215] M.-J. Tsai and H.-F. Meng, *Electron traps in organic light-emitting diodes*, J. Appl. Phys. **97**(11) 114502 (2005).

[216] J. Chan, A. D. Rakic, Y. T. Yeow, and A. B. Djurisic, *Electrical and Optical Simulation of Tris (8-hydroxyquinoline) Aluminium-Based Microcavity Organic Light Emitting Diode (MOLED)*, in *Conference on Optoelectronic and Microelectronic Materials and Devices, 2004*, pp. 53–56 (Dec. 2004).

[217] E. Knapp, R. Häusermann, H. U. Schwarzenbach, and B. Ruhstaller, *Numerical simulation of charge transport in disordered organic semiconductor devices*, J. Appl. Phys. **108**(5) 054504 (2010).

[218] M. Al-Sa'di, F. Jaiser, S. Bagnich, T. Unger, J. Blakesley, A. Wilke, and D. Neher, *Electrical and optical simulations of a polymer-based phosphorescent organic light-emitting diode with high efficiency*, J. Polym. Sci. B Polym. Phys. **50**(22) 1567 (2012).

[219] Sim4tec GmbH, *SimOLED 4.5 Electrical kernel physics manual*, Sim4tec (2015).

[220] Silvaco Inc., *ATLAS User's Manual*, Silvaco Inc. (2015).

[221] H. Siemund and H. Göbel, *Numerical Simulation of Organic Light-Emitting Diodes With Insulating Cathode Buffer Layer*, IEEE Trans. Electron Devices **63**(9) 3700 (2016).

[222] A. Kitai, *Principles of solar cells, LEDs and diodes: The role of the PN junction*, Wiley, Chichester (2011).

[223] J. Hölzl, F. K. Schulte, and H. Wagner, *Solid Surface Physics*, vol. 85, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg (1979).

[224] E. H. Rhoderick and R. H. Williams, *Metal-semiconductor contacts*, vol. 19 of *Monographs in electrical and electronic engineering*, Clarendon Press and Oxford University Press, Oxford [England] and New York, 2nd ed. (1988).

[225] S. Selberherr, *Analysis and simulation of semiconductor devices*, Springer, Wien (1984).

[226] G.-J. A. H. Wetzelaer and P. W. M. Blom, *Diffusion-driven currents in organic-semiconductor diodes*, NPG Asia Mater. **6**(7) e110 (2014).

[227] M. Kuik, L. J. A. Koster, G. A. H. Wetzelaer, and P. W. M. Blom, *Trap-assisted recombination in disordered organic semiconductors*, Phys. Rev. Lett. **107**(25) 256805 (2011).

[228] S. Locci, M. Morana, E. Orgiu, A. Bonfiglio, and P. Lugli, *Modeling of Short-Channel Effects in Organic Thin-Film Transistors*, IEEE Trans. Electron Devices **55**(10) 2561 (2008).

[229] D. Gupta, N. Jeon, and S. Yoo, *Modeling the electrical characteristics of TIPS-pentacene thin-film transistors: Effect of contact barrier, field-dependent mobility, and traps*, Org. Electron. **9**(6) 1026 (2008).

[230] J. M. Casado and J. J. Mejías, *Charge transport for a class of conducting polymers: The dependence of the mobility on applied fields*, Philos. Mag. B **70**(5) 1111 (1994).

[231] S. D. Baranovskii, T. Faber, F. Hensel, and P. Thomas, *On the Einstein relation for hopping electrons*, J. Non-Cryst. Solids **227-230** 158 (1998).

[232] Y. Roichman and N. Tessler, *Generalized Einstein relation for disordered semiconductors—implications for device performance*, Appl. Phys. Lett. **80**(11) 1948 (2002).

[233] F. Neumann, Y. A. Genenko, and H. von Seggern, *The Einstein relation in systems with trap-controlled transport*, J. Appl. Phys. **99**(1) 013704 (2006).

[234] L. Li, G. Meller, and H. Kosina, *Einstein relation in hopping transport of organic semiconductors*, J. Appl. Phys. **106**(1) 013714 (2009).

[235] G. A. H. Wetzelaer, L. J. A. Koster, and P. W. M. Blom, *Validity of the Einstein Relation in Disordered Organic Semiconductors*, Phys. Rev. Lett. **107**(6) (2011).

[236] C.-X. Zhou, J.-X. Sun, Z.-J. Deng, and S. Zhou, *Study of applicability of Boltzmann-statistics and two mobility models for organic semiconductors*, Semiconductors **47**(10) 1351 (2013).

[237] P. W. M. Blom, M. J. M. de Jong, and J. J. M. Vleggaar, *Electron and hole transport in poly(p-phenylene vinylene) devices*, Appl. Phys. Lett. **68**(23) 3308 (1996).

[238] H. T. Nicolai, M. Kuik, G. A. H. Wetzelaer, B. de Boer, C. Campbell, C. Risko, J. L. Bredas, and P. W. M. Blom, *Unification of trap-limited electron transport in semiconducting polymers*, Nat. Mater. **11**(10) 882 (2012).

[239] M. M. Mandoc, B. de Boer, G. Paasch, and P. W. M. Blom, *Trap-limited electron transport in disordered semiconducting polymers*, Phys. Rev. B **75**(19) (2007).

[240] H. Antoniadis, M. A. Abkowitz, and B. R. Hsieh, *Carrier deep-trapping mobility-lifetime products in poly(p-phenylene vinylene)*, Appl. Phys. Lett. **65**(16) 2030 (1994).

[241] T. M. Brown, J. S. Kim, R. H. Friend, F. Cacialli, R. Daik, and W. J. Feast, *Built-in field electroabsorption spectroscopy of polymer light-emitting diodes incorporating a doped poly(3,4-ethylene dioxythiophene) hole injection layer*, Appl. Phys. Lett. **75**(12) 1679 (1999).

[242] J. O. Nylander, F. Masszi, S. Selberherr, and S. Berg, *Computer simulations of Schottky contacts with a non-constant recombination velocity*, Solid-State Electron. **32**(5) 363 (1989).

[243] P. Lindorfer, *Numerische Simulation von Galliumarsenid MESFETs*, Dissertation, TU Wien, Wien (1991).

[244] C. R. Crowell and S. M. Sze, *Current transport in metal-semiconductor barriers*, Solid-State Electron. **9**(11-12) 1035 (1966).

[245] V. Palankovski, *Simulation of Heterojunction Bipolar Transistors*, Dissertation, TU Wien (2000).

[246] K. F. Schuegraf, C. C. King, and C. Hu, *Ultra-thin silicon dioxide leakage current and scaling limit*, Symp. VLSl Technol. Tech. Dig. pp. 18–19 (1992).

[247] K. F. Schuegraf and C. Hu, *Hole injection SiO_2 breakdown model for very low voltage lifetime extrapolation*, IEEE Trans. Electron Devices **41**(5) 761 (1994).

[248] A. Gehring and S. Selberherr, *Tunneling Models for Semiconductor Device Simulation*, in M. Rieth and W. Schommers, editors, *Handbook of Theoretical and Computational Nanotechnology, Vol. 10*, pp. 469–543, American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, Calif. (2006).

[249] T. H. Do, *Flüssigprozessierte funktionale Schichten für organische Halbleiterbauelemente*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (2013).

[250] J.-S. Kim, R. H. Friend, I. Grizzi, and J. H. Burroughes, *Spin-cast thin semiconducting polymer interlayer for improving device efficiency of polymer light-emitting diodes*, Appl. Phys. Lett. **87**(2) 023506 (2005).

[251] A. van Dijken, A. Perro, E. Meulenkamp, and K. Brunner, *The influence of a PEDOT: PSS layer on the efficiency of a polymer light-emitting diode*, Org. Electron. **4**(2-3) 131 (2003).

[252] D. Abbaszadeh, G. A. H. Wetzelaer, H. T. Nicolai, and P. W. M. Blom, *Exciton quenching at PEDOT: PSS anode in polymer blue-light-emitting diodes*, J. Appl. Phys. **116**(22) 224508 (2014).

[253] Y. Tamai, H. Ohkita, H. Benten, and S. Ito, *Exciton Diffusion in Conjugated Polymers: From Fundamental Understanding to Improvement in Photovoltaic Conversion Efficiency*, J. Phys. Chem. Lett. **6**(17) 3417 (2015).

[254] O. V. Mikhnenko, *Singlet and Triplet Excitons in Organic Semiconductors*, Dissertation, University of Groningen, Netherlands (2012).

[255] B. P. Rand, S. Schols, D. Cheyns, H. Gommans, C. Girotto, J. Genoe, P. Heremans, and J. Poortmans, *Organic solar cells with sensitized phosphorescent absorbing layers*, Org. Electron. **10**(5) 1015 (2009).

[256] F. Li, H. Tang, J. Anderegg, and J. Shinar, *Fabrication and electroluminescence of double-layered organic light-emitting diodes with the Al_2O_3/Al cathode*, Appl. Phys. Lett. **70**(10) 1233 (1997).

[257] N. C. Greenham, R. H. Friend, and D. D. C. Bradley, *Angular Dependence of the Emission from a Conjugated Polymer Light-Emitting Diode: Implications for efficiency calculations*, Adv. Mater. **6**(6) 491 (1994).

[258] J. M. Montero, J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, H. J. Bolink, and E. M. Barea, *Interpretation of capacitance spectra and transit times of single carrier space-charge limited transport in organic layers with field-dependent mobility*, Phys. Stat. Sol. (a) **204**(7) 2402 (2007).

[259] P. H. Nguyen, S. Scheinert, S. Berleb, W. Brütting, and G. Paasch, *The influence of deep traps on transient current–voltage characteristics of organic light-emitting diodes*, Org. Electron. **2**(3-4) 105 (2001).

[260] T. Lindner, *Organische Feldeffekt-Transistoren: Modellierung und Simulation*, Dissertation, TU Dresden, Dresden (2005).

[261] Eigen, *a C++ template library for linear algebra and related numerical algorithms*.
URL `http://eigen.tuxfamily.org/`

[262] D. L. Scharfetter and H. K. Gummel, *Large-signal analysis of a silicon Read diode oscillator*, IEEE Trans. Electron Devices **16**(1) 64 (1969).

[263] C. T. Kelley, *Solving Nonlinear Equations with Newton's Method*, Society for Industrial and Applied Mathematics (2003).

[264] C. Fischer, *Bauelementsimulation in einer computergestützten Entwurfsumgebung*, Dissertation, TU Wien (1994).

[265] R. E. Bank and D. J. Rose, *Global approximate Newton methods*, Numer. Math. **37**(2) 279 (1981).

[266] E. M. Purcell and D. J. Morin, *Electricity and magnetism*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 3. ed. (2013).

[267] H. J. Ding, X. Z. Wang, Y. Q. Zhan, X. M. Ding, and X. Y. Hou, *Photoemission study of the sodium stearate/tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum interface: Proceeding of the Fourteenth International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics*, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **144–147**(0) 925 (2005).

[268] H. J. Shin, H. J. Song, J. Lee, H. J. Yoon, J. Chung, and J. C. Lee, *Scanning photoelectron microscopic study of top-emission organic light-emitting device degradation under high-bias voltage*, J. Appl. Phys. **100**(8) 084504 (2006).

[269] S. Gardonio, L. Gregoratti, P. Melpignano, L. Aballe, V. Biondo, R. Zamboni, M. Murgia, S. Caria, and M. Kiskinova, *Degradation of organic light-emitting diodes under different environment at high drive conditions*, Org. Electron. **8**(1) 37 (2007).

[270] N. C. Erickson, S. N. Raman, J. S. Hammond, and R. J. Holmes, *Depth profiling organic light-emitting devices by gas-cluster ion beam sputtering and X-ray photoelectron spectroscopy*, Org. Electron. **15**(11) 2988 (2014).

[271] W. Song, Z. Li, S. K. So, Y. Qiu, Y. Zhu, and L. Cao, *Dynamic SIMS characterization of interface structure of Ag/Alq_3/NPB/ITO model devices*, Surf. Interface Anal. **32**(1) 102 (2001).

[272] W.-C. Lee and C. Hu, *Modeling CMOS tunneling currents through ultrathin gate oxide due to conduction- and valence-band electron and hole tunneling*, IEEE Trans. Electron Devices **48**(7) 1366 (2001).

[273] P. W. M. Blom and M. C. J. M. Vissenberg, *Charge transport in poly(p-phenylene vinylene) light-emitting diodes*, Mater. Sci. Eng. R-Rep. **27**(3–4) 53 (2000).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr.-Ing. Holger Göbel, gilt mein besonderer Dank für das mir entgegengebrachte Vertrauen, für die jederzeit gewährte, großzügige Unterstützung in allen Belangen sowie für die Freiheiten, die er mir bei der Bearbeitung des Themengebietes gelassen hat. Seine freundliche und zugleich kritische Begleitung haben die Annahme meiner Arbeit als Dissertation durch die Fakultät für Elektrotechnik der Helmut-Schmidt-Universität Hamburg erst ermöglicht.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Joachim Horn danke ich für die Bereitschaft, den Vorsitz des Promotionsausschusses zu übernehmen und bei Herrn Prof. Dr. habil. Detlef Kip bedanke ich mich für die Anfertigung des Zweitgutachtens.

Die außerordentlich angenehme Arbeitsatmosphäre an der Professur für Elektronik war sehr motivierend für mich. Herzlichen Dank für die Unterstützung vielfältigster Art schulde ich meinen Kollegen Dr.-Ing. Cihan Uçurum, Dipl.-Ing. Björn Wilke, M.Sc. Wenjie Qin, M.Sc. Lin Gong, M.Sc. Subhasis Chakraborty, Michael Kracht, Michael Stein, Peter Pomrehn, Marcus Seyer, Siegmar Postel sowie unserer Sekretärin Daniela Fehland. Ohne Euch hätte meine Arbeit nur halb so viel Spaß gemacht!

Besonderer Dank gebührt meinen Eltern, Erhard und Rosemarie Siemund, dafür, dass sie mein Interesse an den Naturwissenschaften gefördert und mir eine gute Ausbildung ermöglicht haben.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei Martina Wolter bedanken, die mir in allen Lebenslagen zur Seite stand und mir insbesondere in der Schlussphase der Promotion mit sehr viel Geduld und Verständnis den nötigen Rückhalt gab und damit zum Gelingen dieser Arbeit beitrug.

Hamburg, im Januar 2018

Henning Siemund

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name	Henning Siemund
Geburtsdatum	10. November 1965
Geburtsort	Bad Segeberg
Staatsangehörigkeit	deutsch

Ausbildung

1985	Allgemeine Hochschulreife, erworben am Fachgymnasium, technischer Zweig, der beruflichen Schulen des Kreises Segeberg in Bad Segeberg
1993	Diplom-Ingenieur, verliehen durch die Fachhochschule Hamburg, Fachbereich Elektrotechnik und Informatik
2005	Diplom-Ingenieur, verliehen durch die FernUniversität Hagen, Fachbereich Elektrotechnik und Informationstechnik

Berufliche Erfahrungen und Tätigkeiten

1994 - 2008	Tätigkeit als Laboringenieur an der Professur für Elektronik der Helmut-Schmidt-Universität in Hamburg
Seit 2008	Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Professur für Elektronik der Helmut-Schmidt-Universität in Hamburg

Publikationsliste

Lehrbücher

1. H. Göbel, **H. Siemund**, *Übungsaufgaben zur Halbleiter-Schaltungstechnik*, 3. Aufl., Springer (2014).

Publikationen in referierten Fachjournalen

1. **H. Siemund**, H. Göbel, *Numerical Simulation of Organic Light-Emitting Diodes With Insulating Cathode Buffer Layer*, IEEE Trans. Electron Devices 63(9) 3700 (2016).

2. **H. Siemund**, M. Kracht, H. Göbel, *Realization of a Platform-Independent Web-Application for Engineering Education*, International Journal of Advanced Corporate Learning 8(1) 45 (2015).

3. **H. Siemund**, F. Bröcker, H. Göbel, *Enhancing the electron injection in polymer light-emitting diodes using a sodium stearate/aluminum bilayer cathode*, Org. Electron. 14(1) 335 (2013).

4. C. Ucurum, **H. Siemund**, H. Göbel, *Impact of electrical measurement parameters on the hysteresis behavior of pentacene–based organic thin–film transistors*, Org. Electron. 11(9) 1523 (2010).

5. **H. Siemund**, H. Göbel, *A Web-assisted Electronics Course using the S.m.i.L.E Program*, Int. J. Eng. Educ. 18 (6) 736 (2002).

Konferenzbeiträge

1. H. Göbel, **H. Siemund**, M. Kracht, *Smart education in electrical engineering with S.m.i.L.E-mobile*, IEEE Global Engineering Education Conference, EDUCON 2016, Abu Dhabi, Vereinte Arabische Emirate (2016).

2. **H. Siemund**, K.-H. Remus, H. Göbel, *Reducing the degradation of polymer light-emitting diodes with sodium stearate/aluminium bilayer cathode* (Posterpräsentation), 6^{th} International Symposium on Technologies for Polymer Electronics, TPE 14, Ilmenau, Deutschland (2014).

3. C. Ucurum, **H. Siemund**, H. Göbel, *PSpice model for organic field–effect transistors including field dependent mobility and hysteresis effects*, International Conference on Organic Electronics, ICOE 2010, Paris, Frankreich (2010).

4. H. Göbel, **H. Siemund**, *A Mobile Learning Environment for Electrical Engineering Education*, International Conference on Interactive Computer Aided Learning, ICL 2009, Villach, Österreich (2009).

5. C. Ucurum, **H. Siemund**, H. Göbel, *PSpice model for hysteresis in pentacene field–effect transistors*, in PORTABLE–POLYTRONIC 2008 – 2nd IEEE International Interdisciplinary Conference on Portable Information Devices and the 7th IEEE Conference on Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics, Garmisch–Partenkirchen, Deutschland (2008).

6. H. Göbel, **H. Siemund**, M. Schulze, *An Interactive Learning Environment for Teaching Electronics*, International Conference on Interactive Computer Aided Learning, ICL 2005, Villach, Österreich (2005).

7. H. Göbel, **H. Siemund**, *WSPICE: A Web-Based SPICE Circuit-Simulation Environment with Schematic Editor*, International Conference on Interactive Computer Aided Learning, ICL 2004, Villach, Österreich (2004).

8. H. Göbel, **H. Siemund**, *S.m.i.L.E, A Web-Based Tool for Computer Aided, Interactive Learning in Electrical Engineering*, 3rd International Workshop for Interactive Computer Aided Learning, ICL 2001, Villach, Österreich (2001).

Sonstige Publikationen

1. **H. Siemund**, H. Göbel, *Schaltungs-Simulationen über das Internet*, Uniforschung, Forschungsmagazin der Helmut-Schmidt-Universität Hamburg (2005).