

Organische Leuchtdioden – Mehr Licht durch orientierte Farbstoffmoleküle

Tobias D. Schmidt, Thomas Lampe & Wolfgang Brütting
Institut für Physik, Universität Augsburg, 86135 Augsburg
wolfgang.brueetting@physik.uni-augsburg.de

VORSPANN

Organische Leuchtdioden sind mittlerweile eine etablierte Displaytechnologie. Damit sie auch am Lichtmarkt richtig Fuß fassen können, muss ihre Effizienz weiter verbessert werden. Orientierte Farbstoffmoleküle können dabei ein entscheidender Vorteil sein.

EINLEITUNG

Seit ihrer Entdeckung vor fast 30 Jahren /1: Tang APL 1987/ hat die Forschung und Entwicklung an organischen Leuchtdioden (OLED) enorme Fortschritte sowohl im Bereich des quantitativen Verständnisses der Grundlagen wie auch in der Verbesserung anwendungsrelevanter Parameter gemacht /2: Brütting&Adachi, Wiley-VCH 2012/. Im Displaybereich haben OLEDs bereits Eingang in kommerzielle Anwendungen gefunden. Für die Allgemeinbeleuchtung und seit kurzem auch für den Automobilbereich wird aber noch intensiv an OLEDs geforscht. Neben den Kosten und der Lebensdauer stellt vor allem die Effizienz bei der Umwandlung von elektrischer Energie in sichtbares Licht die entscheidende Größe für die Akzeptanz dieser neuen Technologie dar. Dabei ist insbesondere die Auskopplung des Lichts aus dem Bauelement ein entscheidender limitierender Faktor. Als Maßzahl für die Effizienz des Bauelements kann entweder die abgestrahlte Lichtleistung pro zugeführter elektrischer Leistung in Lumen/Watt oder die externe Quantenausbeute (EQE), d.h. die Zahl der emittierten Photonen geteilt durch die Zahl injizierter Ladungsträger, in Prozent angegeben werden. Letzteres ist unabhängig von den spektralen Eigenschaften der Lichtemission und soll daher in diesem Artikel ausschließlich verwendet werden.

STRALENDE DIPOLE

OLEDs sind Dünnschichtstrukturen (s. Abb. 1), die aus einer Reihe von organischen Funktionsschichten bestehen, welche großflächig auf verschiedenen Substraten aufgebracht werden können. Typischerweise werden Glassubstrate verwendet, die mit einem transparenten, leitfähigen Oxid, z.B. Indium-Zinn-Oxid (ITO), als Elektrode beschichtet sind; es können aber auch flexible Substrate aus Kunststoff oder Metallfolien verwendet werden. Die zweite Elektrode bildet üblicherweise eine hochreflektierende Metallschicht. Das Licht wird in der OLED durch strahlende Rekombination von injizierten Ladungsträgern, die innerhalb der Emissionsschicht gebundene Elektron-Loch-Paare – sog. Exzitonen – bilden, erzeugt. Wie in Abb. 1 angedeutet, kann die Lichtabstrahlung dabei in sehr guter Näherung als klassische Dipolstrahlung eines schwingenden elektrischen Dipols auf dem entsprechenden Farbstoffmolekül beschrieben werden. Quantenmechanisch steckt dahinter natürlich das Übergangsdipolmoment zwischen dem Grundzustand und dem involvierten elektronisch angeregten Zustand des Moleküls.

Um nichtstrahlende Lumineszenzlöschung durch Aggregatbildung mit anderen Farbstoffmolekülen zu reduzieren, werden diese in der Regel stark verdünnt (1 – 10%) in einem Matrixmaterial eingebracht, das dann hauptsächlich für den Transport der Ladungsträger nicht aber für die Lichtemission

verantwortlich ist. **Abb. 2** zeigt Beispiele für Farbstoffe und Matrixmaterialien, die als Gast-Wirt-Systeme in OLEDs zum Einsatz kommen. Dabei muss unterschieden werden zwischen fluoreszenten Farbstoffen, bei denen nur Anregungszustände mit dem Gesamtspin 0 (also Singulett-Zustände) strahlend zerfallen können, und phosphoreszenten Farbstoffen, bei denen sowohl Singulett- wie auch Triplett-Zustände (mit Gesamtspin 1) zur Lichterzeugung beitragen. Letzteres wird bei sog. Triplett-Emittern dadurch erreicht, dass schwere Metallatome, wie z.B. Pt, Ir oder Cu, im Zentrum metall-organischer Komplexverbindungen verwendet werden, die durch Spin-Bahn-Kopplung für eine erhöhte Interkombinationsrate zwischen dem angeregten Triplett-Zustand und dem Singulett-Grundzustand – also Phosphoreszenz – sorgen /**3: Yersin, Wiley-VCH**/. (Alternativ werden in jüngster Zeit auch rein organische Donor-Akzeptor-Systeme eingesetzt, bei denen die Austauschspaltung zwischen angeregten Singulett- und Triplett-Zuständen so gering ist, dass eine Aufkonversion von Triplets zu Singulets – mit nachfolgender verzögerter Fluoreszenz – thermisch möglich ist.)

In mehrfarbigen bzw. weißen OLEDs findet die Lichterzeugung auf Molekülen mit unterschiedlichen optischen Energielücken statt, wobei dabei nicht nur Ladungsträgerrekombination sondern auch Energietransferprozesse zwischen unterschiedlichen Farbstoffen – und natürlich auch nichtstrahlende Deaktivierungskanäle – eine Rolle spielen. Außerdem können mehrere, räumlich getrennte Emissionsschichten innerhalb des OLED-Schichtstapels zum Einsatz kommen.

MOLEKÜLORIENTIERUNG ENTSCHEIDEND FÜR EFFIZIENZ

Für die quantitative Beschreibung der Lichtabstrahlung aus OLEDs ist die Orientierung der strahlenden Dipole in der Emissionsschicht entscheidend /**4: Brütting et al., PSS 2013**/. Analog zur Abstrahlung einer Dipolantenne findet die Lichtemission eines Farbstoffmoleküls bevorzugt senkrecht zur Achse des Übergangsdipolmoments statt. Liegt dieses parallel zur Ebene des OLED-Schichtsystems (also horizontal), wird der Großteil des Lichts durch das Glassubstrat nach außen abgestrahlt und kann zur Lichtausbeute der OLED beitragen. Umgekehrt strahlen vertikal stehende Dipole kaum Licht direkt nach außen ab, sondern geben nahezu ihre gesamte Energie an Wellenleitermoden oder Oberflächenplasmonen ab, die innerhalb des Schichtsystems gefangen bleiben und am Ende durch Absorption in Form von Wärme verloren gehen. Damit hängt die externe Quantenausbeute einer OLED entscheidend von der Orientierungsverteilung der Übergangsdipolmomente der lichtemittierenden Farbstoffmoleküle in der Emissionsschicht ab. Sind die Dipolorientierungen gleichmäßig über alle Raumrichtungen verteilt (isotrop), beträgt die Quantenausbeute einer OLED – je nach strahlender Effizienz des Farbstoffs – max. etwa 25% (**s. Abb. 3**). Gelingt es aber alle Dipole horizontal zu orientieren, kann die externe Quantenausbeute nahezu um einen Faktor 1.5 auf bis zu 35% gesteigert werden. Dieser Wert kann noch weiter erhöht werden, wenn man zusätzliche Maßnahmen zur Auskopplung des im Glassubstrat gefangenen Lichts, z.B. durch Streuung oder Mikrolinsen, verwendet.

In der praktischen Umsetzung stellt sich allerdings die Frage, wie es gelingen kann die Farbstoffmoleküle in einem verdünnten Gast-Wirt-System so auszurichten, dass die Übergangsdipolmomente eine Vorzugsorientierung besitzen. Dazu muss man sich vergegenwärtigen, dass die hier diskutierten Schichtsysteme durch Vakuumverdampfung aufgebracht werden. Insbesondere werden die Emissionsschichten durch Koverdampfung des Farbstoffs mit einem Matrixmaterial hergestellt, welches in der Regel keine ausgeprägte strukturelle und optische Anisotropie besitzt, sondern unter den gegebenen Bedingungen einen ungeordneten, amorphen Film bildet. Tatsächlich wurde aber mittlerweile bei einer Reihe von derartigen in OLEDs verwendeten

Gast-Wirt-Systemen eine winkel- und polarisationsabhängige Abstrahlcharakteristik beobachtet, die sich nur durch eine überwiegend horizontale Dipolorientierung der Farbstoffmoleküle erklären lässt /5: Frischeisen et al., APL 2011; Flämmich et al., Org.El. 2011; Liehm et al., APL 2012; Kim et al., AFM 2013/. Dabei variiert der Orientierungsgrad von 75% horizontal (und entsprechend 25% vertikal) orientierten Dipolen für phosphoreszente Emitter, bis hin zu 90% horizontalen (bei nur 10% vertikalen) Dipolen für einige fluoreszente Emitter. Im isotropen Fall sollte das Verhältnis horizontal zu vertikal 67%:33% betragen. Allmählich werden auch die dafür verantwortlichen molekularen Mechanismen klar, deren Kenntnis für eine gezielte Einstellung der Emitterorientierung essentiell ist.

FILMWACHSTUM BESTIMMT ORIENTIERUNG

Bereits seit einiger Zeit ist bekannt, dass einkomponentige glasartige molekulare Filme, die durch Vakuumverdampfung hergestellt werden, optisch anisotrop, d.h. doppelbrechend, sein können /6: Yokoyama, ChemMater 2011/. Diese Anisotropie ist umso stärker, je größer die Formanisotropie der Moleküle ist; insbesondere ist sie hoch für stäbchenförmige Moleküle. Das bedeutet, dass die aufgedampften Moleküle zwar innerhalb der Schichtebene regellos orientiert sind, aber eine Vorzugsrichtung bzgl. der Schichtnormalen aufweisen. Entscheidend für die Ausbildung der Anisotropie ist die Substrattemperatur T_s , bei der die molekulare Schicht aufwächst, im Verhältnis zur Glastemperatur T_g des Materials /7: Dalal et al., PNAS 2015/. Während es für $T_s = T_g$ auf Grund der schnellen Reorientierungsdynamik zu einer isotropen Molekülorientierung kommt, führt das Filmwachstum bei $T_s < 0.8 T_g$ meist zu vorzugsweise liegenden Molekülen. Dabei ist zu beachten, dass die molekulare Dynamik an der Oberfläche des Films entscheidend ist, da sie um Größenordnungen schneller als im Volumenmaterial ist.

Dieses Szenario lässt sich nun auch auf zweikomponentige Gast-Wirt-Systeme übertragen, wie sie in OLEDs verwendet werden. Allerdings muss hier zwischen rein organischen, fluoreszenten Farbstoffen und phosphoreszenten, metall-organischen Komplexverbindungen unterschieden werden. Erstere besitzen in der Regel ein niedriges Molekulargewicht (kleiner als die Matrixmoleküle), so dass ihre Reorientierungsdynamik an der Oberfläche des aufwachsenden Films durch die Glastemperatur der Matrix bestimmt wird (s. Abb. 4). Für stäbchenförmige Farbstoffmoleküle, wie die in Abb. 2 dargestellten BDASBi und Coumarin-6, mit Übergangsdipolmoment parallel zur langen Molekülachse kann somit durch die Wahl einer Hoch- T_g Matrix bei vorgegebener Substrattemperatur (meist Raumtemperatur) eine überwiegend horizontale Dipolorientierung erzielt werden, so dass die Lichtauskopplung im OLED Bauelement deutlich gegenüber dem isotropen Fall erhöht wird /8: Mayr&Brütting, ChemMater 2015/.

PHOSPHORESZENTE EMITTER

Für phosphoreszente Iridium-Komplexe konnte eine Abhängigkeit der Dipolorientierung vom Matrixmaterial bisher nicht beobachtet werden. Vielmehr findet man, dass homoleptische Komplexe der Form $\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_3$, wie das in Abb. 2 dargestellte $\text{Ir}(\text{ppy})_3$, in der Regel isotrope Orientierung zeigen, während heteroleptische Komplexe der Form $\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{acac})$, z.B. $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$, mit ca. 75% horizontaler Dipolkomponente (und entsprechend 25% vertikaler) deutlich von einer isotropen Verteilung abweichen /nochmals 5/. Eine mögliche Ursache für die Unabhängigkeit von der Matrix kann im relativ großen Molekulargewicht vermutet werden, das in der Regel größer als das der Matrixmoleküle ist. Als weitere Möglichkeit wurden elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den permanenten, statischen Dipolmomenten der Ir-Komplexe diskutiert, die v.a. bei homoleptischen Komplexen mehr als 5 Debye betragen, während heteroleptische Komplexe nur 1-

2 Debye aufweisen /9: Graf et al., JMaterChemC 2014/. Allerdings zeigen neueste Ergebnisse an heteroleptischen Systemen mit stark polaren Liganden, wie dem in Abb. 2 dargestellten Ir(bppo)₂(acac), dass es – ähnlich wie bei polaren, fluoreszenten Farbstoffen – keine Korrelation zwischen permanentem Dipolmoment und der Orientierung der Übergangsdipolmomente gibt. Vielmehr ist die Wechselwirkung der Liganden eines Ir-Komplexes an der Oberfläche des aufwachsenden Films entscheidend /10: Jurow et al., NatMater 2015/.

Wie in Abb. 5(a) gezeigt, orientieren sich die an der Oberfläche des Films ankommenden heteroleptischen Farbstoffmoleküle so, dass die beiden aromatischen (C^N)-Liganden maximal mit den Matrixmolekülen des Films wechselwirken, während der aliphatische (acac)-Ligand zur Vakuumseite der Filmoberfläche zeigt. Sobald die Farbstoffmoleküle durch andere ankommende Matrixmoleküle bedeckt sind, wird diese Orientierung quasi eingefroren, da die Moleküldynamik im Filmvolumen sehr viel langsamer als an der Oberfläche ist. Man kann daher davon ausgehen, dass die C₂-Symmetrieachse der heteroleptischen Komplexe im gesamten Film senkrecht zur Filmoberfläche steht. Entscheidend für die Orientierung der Übergangsdipolmomente ist demzufolge deren relative Lage zur C₂-Achse des Moleküls /11: Kim et al., NatComm 2014/. Entsprechende quantenchemische Rechnungen sind im Detail sehr aufwendig, insbesondere da es sich um elektronische Ladungstransferübergänge vom Metall zum Liganden handelt, die somit relativistische Rechnung erfordern. Allerdings kann man aus Einkristalldaten vermuten, dass die Übergangsdipolmomente auf den (ppy)-Liganden unter einem Winkel von etwa 20° zur Ir-N Bindung liegen. Aus einfachen geometrischen Überlegungen (s. Abb. 5(b)) folgt insbesondere, dass ein Winkel von 0° ideal für eine maximal horizontale Dipolorientierung wäre, da dann alle Dipolmomente in der Filmebene zum Liegen kämen /nochmals 10/.

Erstaunlicherweise zeigen auch manche homoleptischen Ir-Komplexe eine vorwiegend horizontale Dipolorientierungsverteilung /nochmals 11/. Dies lässt sich in diesem Fall durch die faciale Symmetrie des Komplexes zusammen mit der jedem einzelnen Liganden inhärenten chemischen Asymmetrie erklären, die dazu führen, dass sich die Moleküle mit ihrer C₃-Achse senkrecht zur Filmoberfläche orientieren (s. Abb. 5(c)). Auch hier zeigt dann die stärker aromatische Seite des Moleküls zum organischen Film, während die weniger aromatische Seite zum Vakuum weist. Ähnliche Überlegungen wie bei heteroleptischen Komplexen lassen hier die maximal horizontale Dipolorientierung für einen Winkel von 45° zwischen der Richtung des Übergangsdipolmoments und der Ir-N Bindung erwarten /nochmals 10/.

AUSBLICK

Erst mit einem detaillierten mechanistischen Verständnis wird es möglich sein, maßgeschneiderte Moleküle zu synthetisieren, die einen hohen horizontalen Orientierungsgrad der Übergangsdipolmomente ermöglichen – unter Umständen sogar an einer kristallin geordneten Emissionsschicht. Des Weiteren rückt neben der Vakuumbedampfung vermehrt die Verarbeitung aus der Flüssigphase (z.B. mit einer Lackschleuder oder durch Druckprozesse) als kostengünstige Prozesstechnik in den Fokus der Entwicklungsarbeiten in der organischen Elektronik. Wie erste Versuche zeigen, geht dabei die Dipolorientierung allerdings wieder verloren, so dass hier vermutlich neue Designregeln und entsprechende Prozessierungstechniken entwickelt müssen, um diese Karte ausspielen zu können. Außerdem gibt es neben den sechsfach koordinierten Ir-Komplexen z.B. auch vierfach koordinierte Pt- oder Cu-Komplexe oder rein organische Systeme, die sich als vielversprechend erweisen könnten.

REFERENZEN

- 1 C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 51, 913-915.
- 2 W. Brütting & C. Adachi (Eds.) *Physics of Organic Semiconductors* (Wiley-VCH 2012)
- 3 H. Yersin (Ed.), *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials* (Wiley-VCH 2008)
- 4 W. Brütting, J. Frischeisen, T. D. Schmidt, B. J. Scholz, C. Mayr, *Phys. Status Solidi. A*, 2012, 210, 44-65.
- 5 J. Frischeisen, D. Yokoyama, C. Adachi, W. Brütting, *Appl. Phys. Lett.*, 2010, 96, 073302; M. Flämmich, J. Frischeisen, D. S. Setz, D. Michaelis, B. C. Krummacher, T. D. Schmidt, W. Brütting, N. Danz, *Org. Electron.*, 2011, 12, 1663-1668; P. Liehm, C. Murawski, M. Furno, B. Lüssem, K. Leo, M. C. Gather *Appl. Phys. Lett.* 2012, 101, 253304; S.-Y. Kim, W.-I. Jeong, C. Mayr, Y.-S. Park, K.-H. Kim, J.-H. Lee, C.-K. Moon, W. Brütting, J.-J. Kim, *Adv. Funct. Mater.*, 2013, 23, 3896–3900.
- 6 D. Yokoyama, *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 19187-19202.
- 7 S. S. Dalal, D. M. Walters, I. Lyubimov, J. J. de Pablo, M. D. Ediger, *PNAS* 2015, 112, 4227-4232.
- 8 C. Mayr, W. Brütting, *Chem. Mater.* 2015, 27, 2759-2762.
- 9 A. Graf, P. Liehm, C. Murawski, S. Hofmann, K. Leo, M. C. Gather, *J. Mater. Chem. C* 2014, 2, 10298-10304.
- 10 M. Jurow, C. Mayr, T. D. Schmidt, T. Lampe, P. I. Djurovich, W. Brütting, M. E. Thompson, *Nat. Mater.* 2016, 15, 85-93
- 11 K.-H. Kim, S. Lee, C.-K. Moon, S.-Y. Kim, Y.-S. Park, J.-H. Lee, J. W. Lee, J. Huh, Y. You, J.-J. Kim, *Nat. Commun.* 2014, 5, 4769-4777.

ABBILDUNGEN

Abb. 1: Typischer Schichtaufbau einer organischen Leuchtdiode mit einer lichtdurchlässigen Anode aus Indium-Zinn-Oxid (ITO) für die Injektion von positiven Ladungsträgern und einer metallischen Kathode zur Elektroneninjektion. Die Lichterzeugung findet in der Emissionszone statt, die aus einer oder mehreren organischen Schichten mit unterschiedlichen Farben bestehen kann, und kann als Dipolstrahlung beschrieben werden. Zum Schutz vor Umwelteinflüssen ist das in der Regel nur wenige hundert Nanometer dicke Schichtsystem mit einer luft- und feuchtigkeitsdichten Verkapselung versehen.

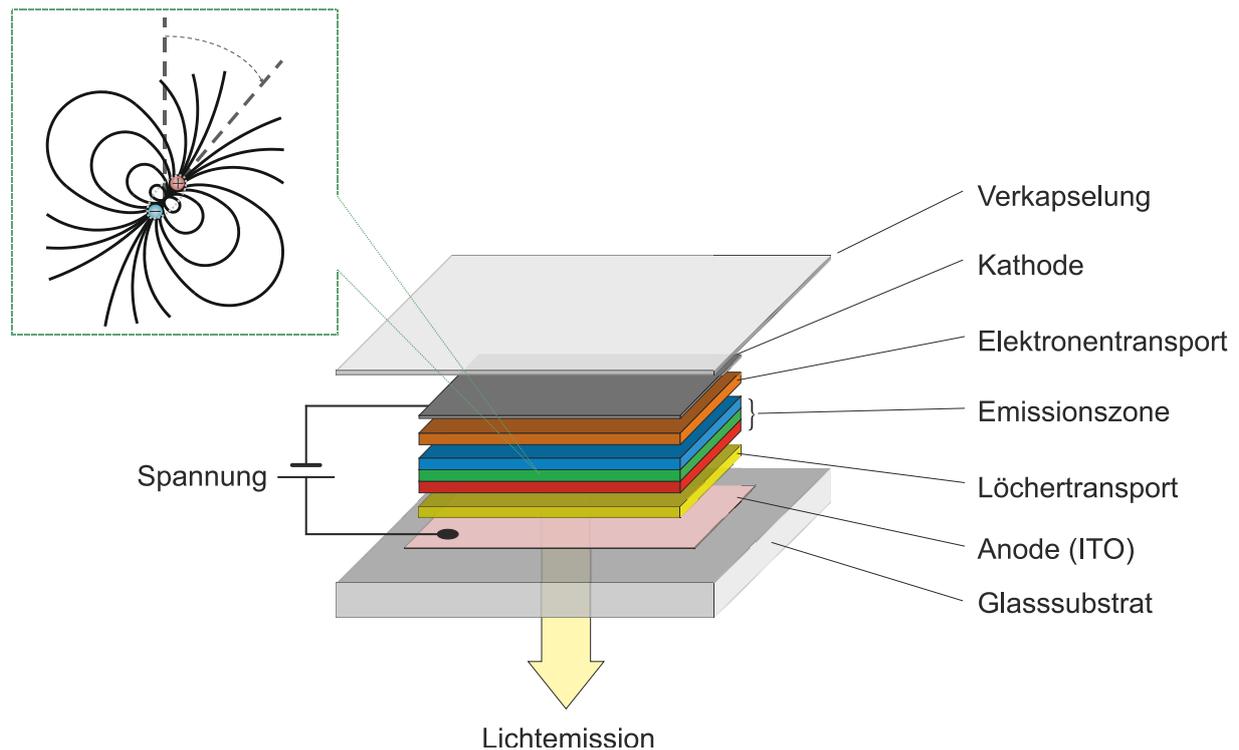


Abb. 2: Chemische Formeln typischer Matrix- und Farbstoffmaterialien in OLEDs. CBP, TCTA und Spiro-2CBP sind löcherleitende Carbazolderivate, mit zunehmender Glasktemperatur von 62°C, über 151°C bis zu 174°C. BDASBi und Coumarin-6 sind fluoreszierende Farbstoffe, die sich in verschiedenen Matrizen unterschiedlich stark orientieren. Die Iridium-Komplexe zeigen je nach Symmetrie und chemischer Struktur der Liganden isotrope oder vorwiegend horizontale Orientierung ihrer Übergangsdipolmomente.

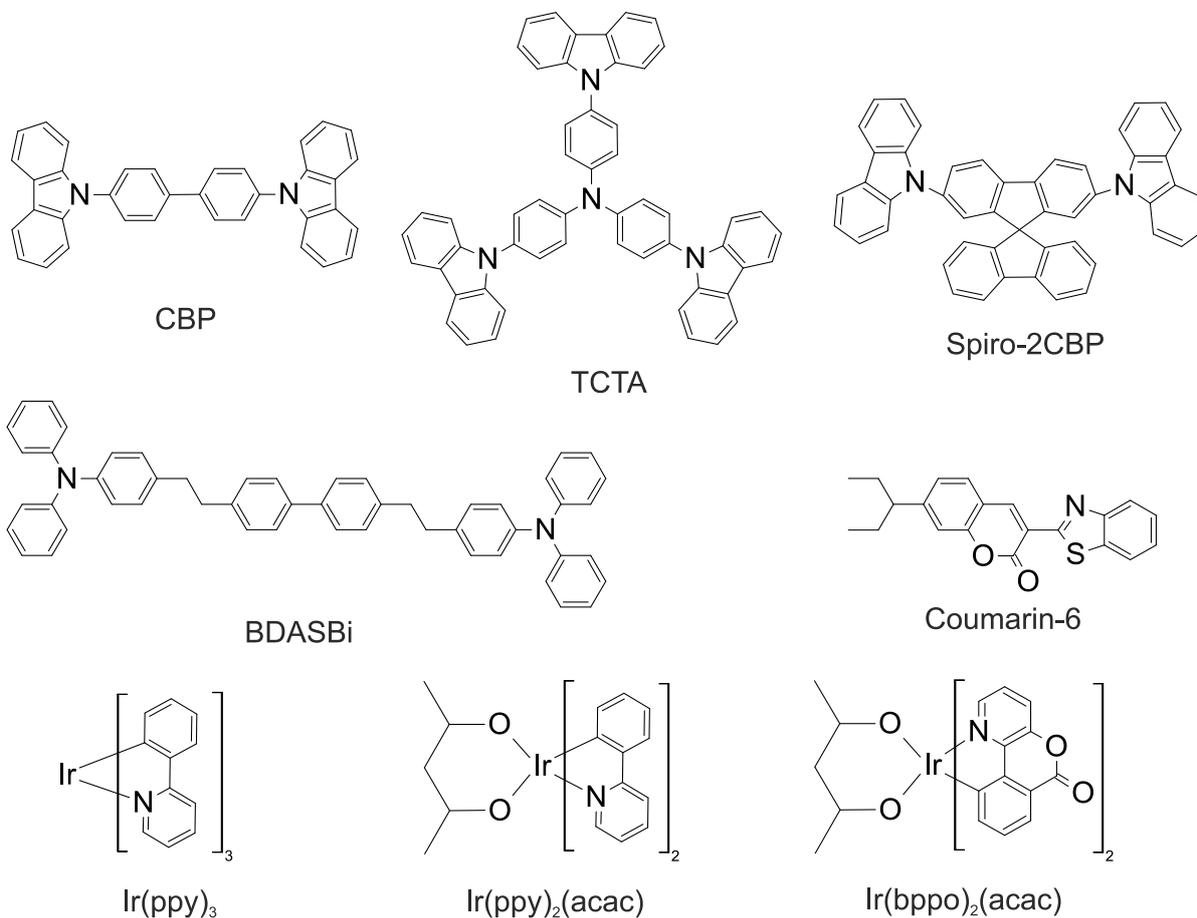
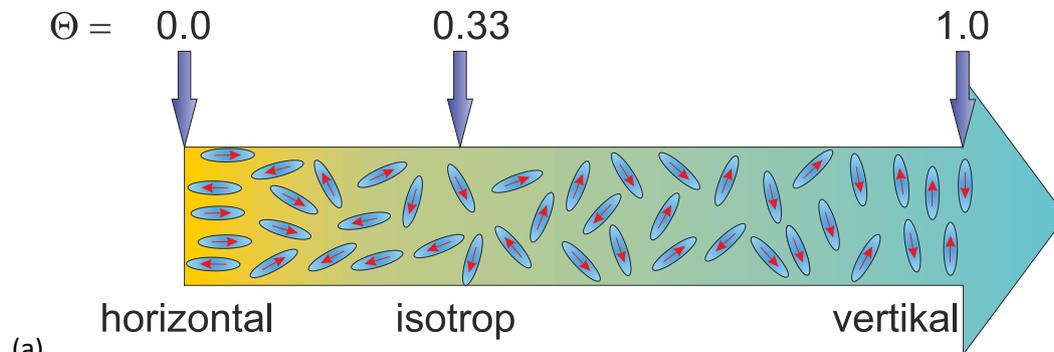


Abb. 3: (a) Der Ordnungsparameter Θ gibt den Anteil vertikal stehender Dipole an der gesamten abgestrahlten Lichtleistung an. Für $\Theta=0$ liegen alle Dipole in der Schichtebene der OLED, $\Theta=0.33$ steht für eine zufällige Dipolorientierung und für $\Theta=1$ stehen alle Dipole senkrecht.
(b) Abhängigkeit der externen Quantenausbeute (EQE) einer OLED von der strahlenden Effizienz q des Emittersmaterials sowie seiner effektiven Dipolorientierung Θ .



(b)

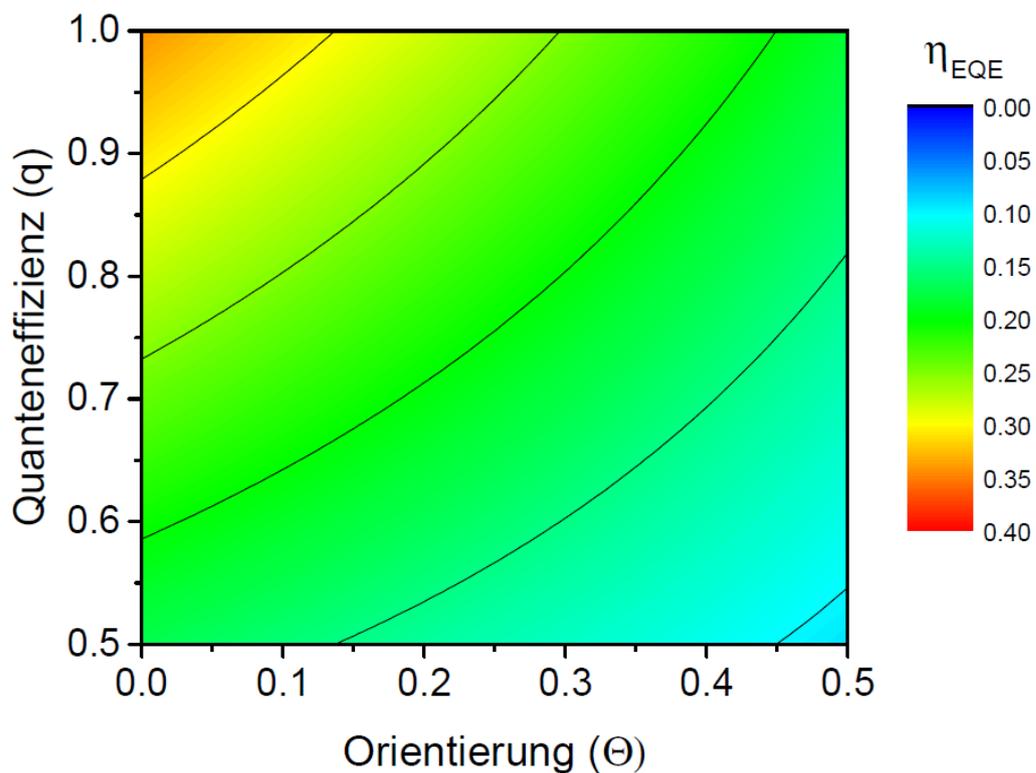


Abb. 4: Effektive Orientierung der Übergangsdipolmomente von aufgedampften Gast-Wirt-Systemen mit Coumarin-6 als fluoreszente Farbstoff in verschiedenen Matrixmaterialien (nach [8]). Die Orientierung wird durch das Verhältnis der Substrattemperatur während des Aufdampfprozesses (hier $T_s = 25^\circ\text{C}$) und der Glastemperatur T_g der Matrix bestimmt.

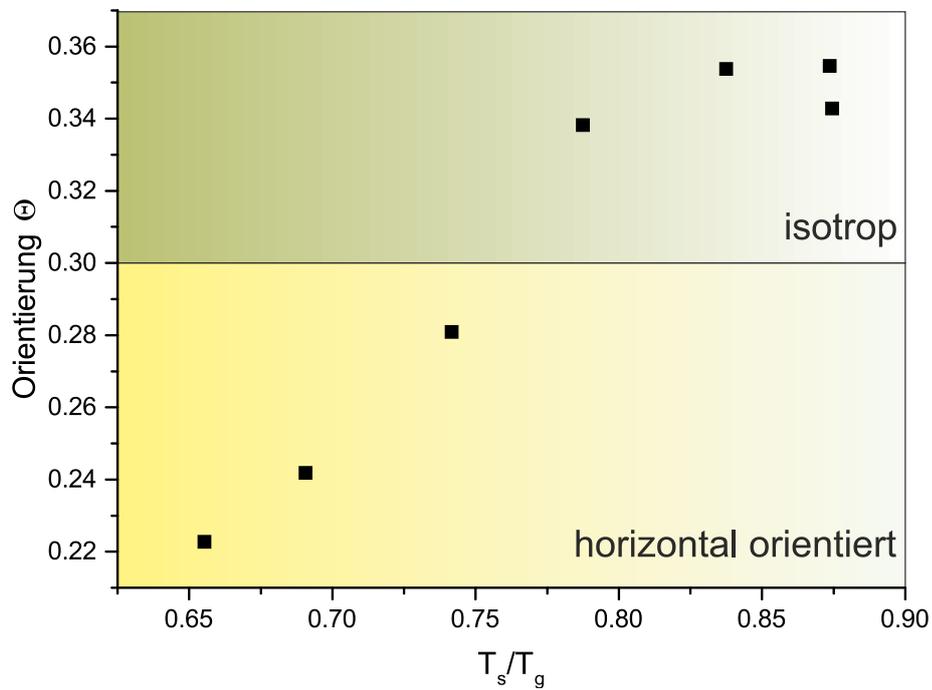
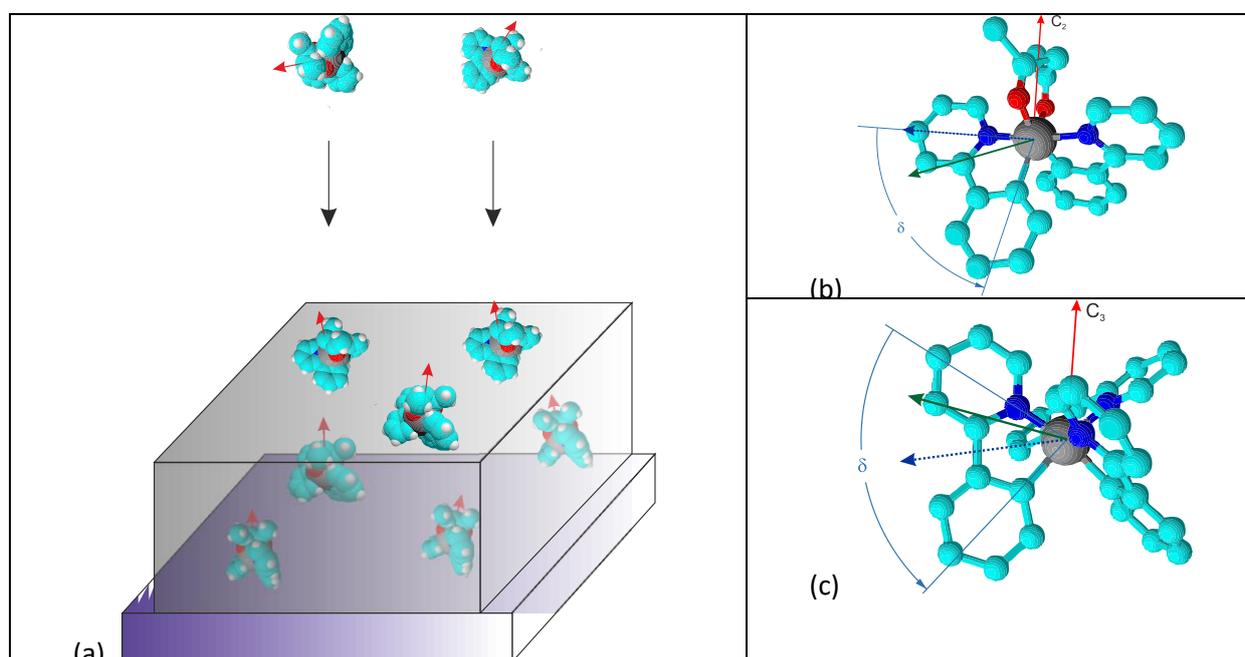


Abb. 5: (a) In phosphoreszenten Gast-Wirt-Systemen mit heteroleptischen Iridium-Komplexen orientieren sich die Farbstoffmoleküle beim Aufdampfen im Vakuum an der Filmoberfläche so, dass der aliphatische Ligand zur Vakuumseite zeigt und damit die C_2 -Achse der Moleküle (roter Pfeil) senkrecht zur Schichtebene der OLED steht (nach [10]). (hellblau: C, rot: O, dunkelblau: N, grau: Ir, weiß: H)

(b) Beispiel eines heteroleptischen Ir-Komplexes mit zwei aromatischen und einem aliphatischen Liganden (hier $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$). Das Übergangsdipolmoment auf den (ppy)-Liganden liegt bei etwa 20° zur Ir-N-Bindung. Horizontal ausgerichtete Dipole erhält man bei senkrecht stehender C_2 -Achse für einen Winkel $\delta=0^\circ$.

(c) Beispiel eines homoleptischen Ir-Komplexes mit drei identischen aromatischen Liganden (hier $\text{Ir}(\text{ppy})_3$). In diesem Fall erhält man horizontal ausgerichtete Dipole bei senkrecht stehender C_3 -Achse für einen Winkel $\delta=45^\circ$.



AUTOREN:



Tobias D. Schmidt schloss im Jahr 2008 sein erstes Staatsexamen für das Gymnasiallehramt in den Fächern Physik und Mathematik an der Universität Augsburg ab. Anschließend begann er mit seiner Promotion zur Photophysik von organischen Leuchtdioden (OLEDs), die er 2013 vollendete. Seitdem arbeitet er als Postdoc auf diesem Gebiet und beschäftigt sich mit den Orientierungsmechanismen von Farbstoffmolekülen, sowie den Alterungsmechanismen von OLEDs.



Thomas Lampe absolvierte sowohl sein Bachelor- als auch sein Masterstudium in Physik an der Universität Augsburg. Seit August 2015 arbeitet er in der Arbeitsgruppe von Prof. Brütting an seiner Promotion mit den Forschungsschwerpunkten der molekularen Orientierung in licht-emittierenden organischen Halbleitern und der Simulation von Dipolstrahlung in optischen Mikrokavitäten.



Wolfgang Brütting hat Physik an den Universitäten Erlangen-Nürnberg und Bayreuth studiert, wo er 1995 promovierte. Anschließend begann er sich mit organischen Leuchtdioden zu beschäftigen, die auch das Thema seiner Habilitation im Jahr 2001 waren. Auslandsaufenthalte führten ihn an das IBM Forschungslabor in Rüschlikon bei Zürich sowie nach Japan. Seit 2003 ist er Professor für Experimentalphysik an der Universität Augsburg. Seine Forschungsschwerpunkte liegen auf dem Gebiet des Ladungstransports und der Photophysik von organischen Halbleitern und den darauf basierenden Bauelementen.