

# Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische  
Forschungsförderungsgesellschaft FFG

# Energieforschungsprogramm

## Publizierbarer Endbericht

**Programmsteuerung:**

Klima- und Energiefonds

**Programmabwicklung:**

Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft mbH (FFG)

### Endbericht

erstellt am

21/12/2018

## Projekttitle: Thermisches Verhalten von OLEDs: Eine ganzheitliche Betrachtung (ThermOLED)

Projektnummer: 848905

# Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische  
Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Ausschreibung	1. Ausschreibung Energieforschungsprogramm
Projektstart	01/10/2015
Projektende	31/09/2018
Gesamtprojektdauer (in Monaten)	36 Monate
ProjektnehmerIn (Institution)	Technische Universität Graz / Institut für Festkörperphysik + NanoTecCenter Weiz Forschungsgesellschaft mbH – während des ersten Projektjahres integriert Joanneum Research ForschungsGesmbH, Materials Institute
AnsprechpartnerIn	Ao. Univ.-Prof. DI Dr. Egbert Zojer
Postadresse	Petersgasse 16, 8010 Graz
Telefon	++43/316/873-8475
Fax	++43/316/873-108475
E-mail	Egbert.zojer@tugraz.at
Website	lf.tugraz.at

# Thermisches Verhalten von OLEDs (ThermOLED)

Einen ganzheitliche Betrachtung

**AutorInnen:**

TU Graz: Egbert Zojer, Karin Zojer, Gerogii Krikun, Natalia Bedoya Martinez  
Joanneum Research: Florian Kolb, Roman Trattnig

## 1 Inhaltsverzeichnis

1	Inhaltsverzeichnis .....	4
2	Einleitung .....	5
3	Inhaltliche Darstellung.....	6
3.1	Experimentelle Untersuchungen an organischen Halbleitermaterialien und Leuchtdioden .....	6
3.2	Integrierte Simulation organischer Leuchtdioden unter Berücksichtigung von Ladungsträgertransport, Rekombination, Wärmeleitung und Lichtauskopplung.....	12
3.3	Atomistische Simulation der Wärmeleitungseigenschaften von organischen Halbleitermaterialien und von organisch- anorganischen Hybridsystemen .....	21
3.4	Methodische Entwicklungen im Rahmen des ThermOLED Projektes .....	29
3.4.1	Entwicklung einer Multiparameterplattform zur Erfassung der projektrelevanten Bauelementeparameter.....	29
3.4.2	Entwicklung eines integrierten Bauelementesimulationscodes .....	34
3.4.3	Etablierung eines Simulationsprotokolls für die atomistische Simulation der Wärmeleitung in Projektrelevanten Materialsystemen.....	39
4	Ergebnisse und Schlussfolgerungen .....	41
5	Ausblick und Empfehlungen.....	43
6	Literaturverzeichnis.....	43
7	Anhang .....	44
8	Kontaktdaten.....	46

## 2 Einleitung

Ein zentraler Aspekt für die Effizienz optoelektronischer Bauelemente ist deren Betriebstemperatur. Bei aus anorganischen Halbleitern aufgebauten Leuchtdioden ist es dabei klar so, dass eine niedrigere Betriebstemperatur die Effizienz des Bauelementes steigert. Dies ist bei auf organischen Halbleitern basierten Leuchtmitteln allerdings nicht notwendigerweise der Fall. Der Grund dafür ist, dass de facto sämtliche in dieser Materialklasse ablaufenden Transportprozesse temperaturaktiviert sind. Dementsprechend nimmt beispielsweise die Ladungsträgerbeweglichkeit in organischen Halbleitern exponentiell mit der Temperatur zu, was dazu führt, dass bei höheren Betriebstemperaturen ohmsche Verluste reduziert werden. Andererseits könnte es aber passieren, dass die Effizienz anderer Prozesse – beispielsweise die strahlende Rekombination von Exzitonen durch eine erhöhte Betriebstemperatur reduziert wird. Ziel des ThermOLED Projektes war es deshalb festzustellen,

- was die ideale Betriebstemperatur einer organischen Leuchtdiode ist (i.e., ob diese auch so niedrig wie möglich sein sollte wie in anorganischen Bauelementen, oder ob erhöhte Betriebstemperaturen vorteilhaft sind),
- wie die Bauelementstruktur zu gestalten ist, damit die ideale Betriebstemperatur erreicht wird (i.e., wie die Wärmeleitkoeffizienten der eingesetzten Materialien zu wählen sind, um ein optimales Ergebnis zu erhalten)
- und wie sich Änderungen in der chemischen Struktur der eingesetzten Materialien auf deren Wärmeleiteigenschaften auswirken (i.e., die Entwicklung zuverlässiger Struktur- zu Eigenschafts-Beziehungen für den Wärmetransport in organischen Halbleitern und für den Wärmeübergang in in hybriden Systemen).

Diese Ziele sind äußerst ambitioniert, da vielfach die für ihre Erreichung notwendigen Methoden zum Projektstart noch nicht vorhanden, bzw. etabliert waren und deshalb erst im Laufe des Projekts entwickelt werden mussten (siehe unten). Wenn man bedenkt, dass etwa 10% des weltweiten Energieverbrauchs für Beleuchtungszwecke eingesetzt werden und dass auf organischen Halbleitern basierte Leuchtelemente kontinuierlich an Bedeutung gewinnen, ist die Bearbeitung der oben genannten Fragen aber im Sinne einer nachhaltigen Entwicklung jedenfalls hoch relevant.

Methodisch setzten wir in der Arbeit auf den Einsatz komplementärer Methoden:

- Die Herstellung und temperaturabhängige Charakterisierung von organischen Leuchtdioden und organischen Dünnschichten. Dafür wurde eigens für das Projekt eine Multiparameterplattform entwickelt
- Die Simulation der Bauelementeigenschaften unter gleichzeitiger Berücksichtigung des Ladungstransports, der Heizprozesse, der Wärmeleitung, der Exzitonenrekombination.

Dies erforderte die Implementierung eines Programmpakets in dem tatsächlich alle zuvor genannten Prozesse gleichzeitig und selbstkonsistent behandelt werden können.

- Die atomistische Simulation von Wärmetransporteigenschaften organischer Halbleitermaterialien und organisch-anorganischer Hybridsysteme/Grenzflächen. Auch dafür musste die geeignete Methodik erst implementiert werden.

Im Folgenden werden in Abschnitt 3 die im Rahmen des Projekts durchgeführten Arbeiten beschrieben, wobei zuerst die durchgeführten Untersuchungen und die daraus resultierenden Einsichten vorgestellt werden. Danach folgt eine Darstellung der im Rahmen des Projekts durchgeführten methodischen Entwicklungen. Die zentralen Schlussfolgerungen des Projekts werden dann in Kapitel 4 nochmal zusammengestellt.

### 3 Inhaltliche Darstellung

#### 3.1 Experimentelle Untersuchungen an organischen Halbleitermaterialien und Leuchtdioden

##### 3.1.1 Das in den Experimenten untersuchte Modellsystem

Zu Beginn des Projektes musste zuerst ein Modellsystem entwickelt werden, welches den bestmöglichen Kompromiss zwischen theoretischer Modellierbarkeit und praktischer Relevanz darstellt. Letzteres bezieht sich darauf, dass in der Praxis ausschließlich mehrschichtige OLED-Systeme von Relevanz sind, welche darüber hinaus in einigen Fällen zusätzlich noch eine Mischung verschiedener Moleküle in den aktiven Schichten zur Effizienzsteigerung beinhalten. Unter dem Gesichtspunkt der Modellierung wäre so ein System für sich selbst genommen bereits eine große Herausforderung, welche durch eine Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der physikalischen Prozesse unmöglich werden würde. Daher greift dieses Projekt auf den fluoreszierenden grünen Farbstoff Tris(8-hydroxyquinolino)aluminium ( $\text{Alq}_3$ ) zurück und verzichtet auf komplexe Host-Guest Systeme. Die Herstellung von OLEDs mit  $\text{Alq}_3$  (Aluminium-tris(8-hydroxychinolin)) als aktiver Schicht geht zurück auf Tang und VanSlyke, die erste funktionierende OLED-Schichtsysteme mit diesem Material schon 1987 dokumentierten.<sup>1</sup> Schon damals wurde der  $\text{Alq}_3$ -Dünnschicht mittels Physical Vapor Deposition (PVD) aufgebracht.  $\text{Alq}_3$  wird seither in der Literatur deshalb weitläufig als das „OLED-Material“ schlechthin betrachtet und findet auch aufgrund der vorliegenden umfangreichen Literaturwerte in diesem Projekt seine Anwendung. Ein weiterer Vorteil der Verwendung von  $\text{Alq}_3$  als aktive Schicht ist, dass es für dieses Material umfangreiche Literaturwerte zur Ladungsträgermobilität gibt, die in den Bauelementsimulationen verwendet werden können (siehe Ref. [ 2,3,4,5,6]).

Um Artefakte bedingt durch eine inhomogene Temperaturverteilung zu verhindern wird das Modellsystem auf einem Siliziumwafer mit einer nativen Siliziumoxid( $\text{SiO}_2$ )-Schicht

# Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

aufgetragen. Das Licht wird hierbei nicht durch das Substrat wie sonst üblich, sondern durch die metallische Topkathode emittiert. Dazu muss die Topkathode hinreichend dünn (weniger als 20 nm) ausgeführt sein, um Reflexionsverluste zu minimieren. Der Aufbau des optimierten Modellsystems und die chemische Struktur der verwendeten Moleküle sind in Abb. 1 dargestellt.

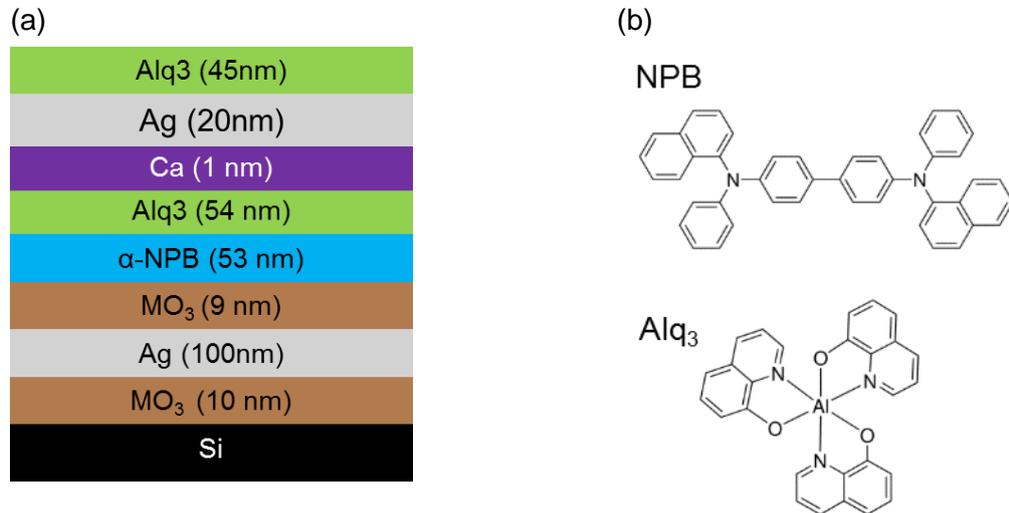


Abb. 1: Aufbau des im Projekt definierten nach oben emittierenden mehrschichtigen OLED Systems mit Alq<sub>3</sub> als aktiven Emittter. (b) Chemische Struktur des Emitters Alq<sub>3</sub> und des Lochtransporters NPB.

## 3.1.2 Temperaturabhängige Bauelementeigenschaften

Zur Erfassung der für die Bauelementsimulationen benötigten Eingangsgrößen fokussierten sich dabei die Arbeiten vornehmlich auf der Erfassung der Strom-Spannungs- bzw. der Leuchtdichte-Kennlinien sowie der (spannungsabhängigen) Elektrolumineszenzcharakteristik. Diese Größen wurden insbesondere in Abhängigkeit von der Bauelement Temperatur untersucht. Wie in Abb. 2 deutlich zu erkennen ist, führt ein Anstieg der Umgebungstemperatur der OLED zu einer deutlichen Steigerung der Messwerte in der Strom-Spannungs Charakteristik, der Leuchtdichte-Kennlinien sowie der (integrierten) Elektrolumineszenzcharakteristik. Letztere wurde durch Integration der Elektrolumineszenz-Spektren im Wellenlängenbereich zwischen 400 – 700 nm ermittelt wurde. Ein Anstieg der Temperatur von 5 – 90°C führt dabei zu einer marginalen Rot-Verschiebung des Hauptpeaks im EL Spektrum (siehe Abb. 2b).

Die **Stromeffizienz**  $\eta_{curr}$  der untersuchten OLED-Bauelemente als für das Projekt zentrale Größe errechnet sich durch das Verhältnis von Leuchtdichte (L, angegeben in cd/m<sup>2</sup>) und der Stromdichte (J, angegeben in A/m<sup>2</sup>).

$$\eta_{curr}(T, V) = \frac{L(T, V)}{J(T, V)}$$

# Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Beide Parameter (L und J) hängen dabei von der anliegenden Betriebsspannung sowie der Umgebungstemperatur ab und daher ist die Stromeffizienz ebenfalls von der anliegenden Betriebsspannung und der am Bauteil vorherrschenden Umgebungstemperatur abhängig (siehe Abb. 2d).

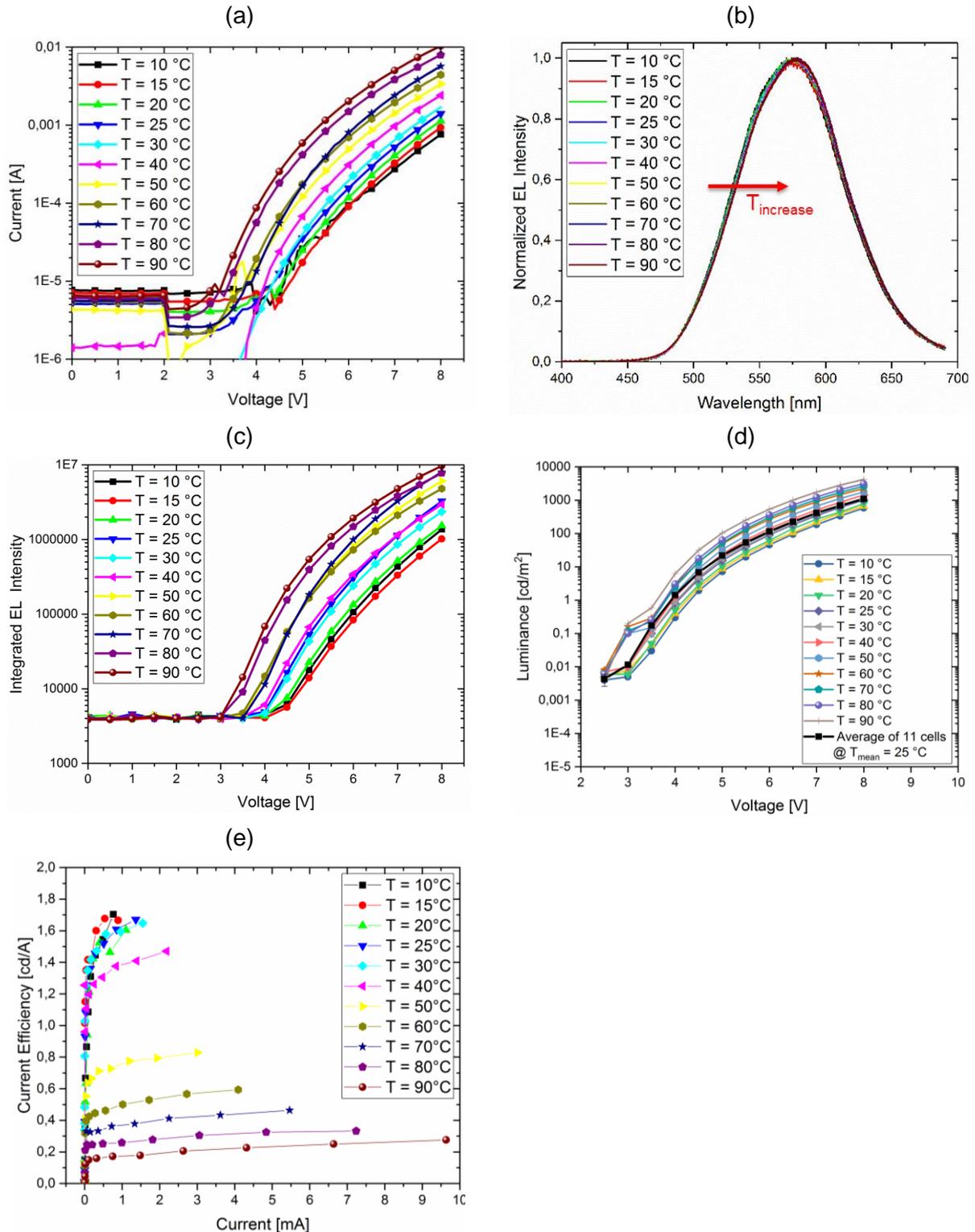


Abb. 2: Temperaturabhängigkeit der Strom-Spannungskennlinie (a), des Elektrolumineszenz-Spektrums (b), der im Wellenlängenbereich zwischen 400 – 700 nm integrierten Elektrolumineszenz-Spektren (c), der Leuchtdichte-Kennlinien (d) sowie der Stromeffizienz (e) der untersuchten Modell-OLED.

# Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Obwohl bei einem Anstieg der Umgebungstemperatur eine Erhöhung der Leuchtdichte (bzw. der integrierten Elektrolumineszenz-Charakteristik) sowie der Stromdichte beobachtet wird, führt eine Steigerung der Umgebungstemperaturen von mehr als 10°C zu einem deutlichen Einbruch der Stromeffizienz. Eine Verringerung der am OLED Bauteil aufgeprägten Temperatur führt hingegen zu einer gleichbleibenden Stromeffizienz (siehe Abb. 3). Vergleicht man den temperaturbedingten Anstieg der relativen Stromdichte ( $\Delta$ ) mit jenen der relativen Leuchtdichte ( $\delta$ ) so erkennt man dass der Einbruch der Stromeffizienz bei erhöhten Temperaturen die direkte Folge einer stärkeren Abhängigkeit der Stromdichte von der am Bauteil vorherrschenden Umgebungstemperaturen ist, während der Anstieg der Leuchtdichte im Vergleich dazu deutlich geringer ausfällt (siehe Abb. 3). Dies führt zu einer Verringerung der Konversionseffizienz von eingebrachter elektrischer Leistung in abgestrahlte Lichtleistung und somit zu einem vergrößerten Anteil der nicht-strahlenden Rekombinationsprozesse, welche wiederum zu einem erhöhten Temperatureintrag im OLED Bauteil beitragen. Eine detaillierte Beschreibung dieser (miteinander gekoppelten) Mechanismen ist in Abschnitt 3.2 anhand der im Rahmen des Projektes durchgeführten Bauelementsimulationen möglich.

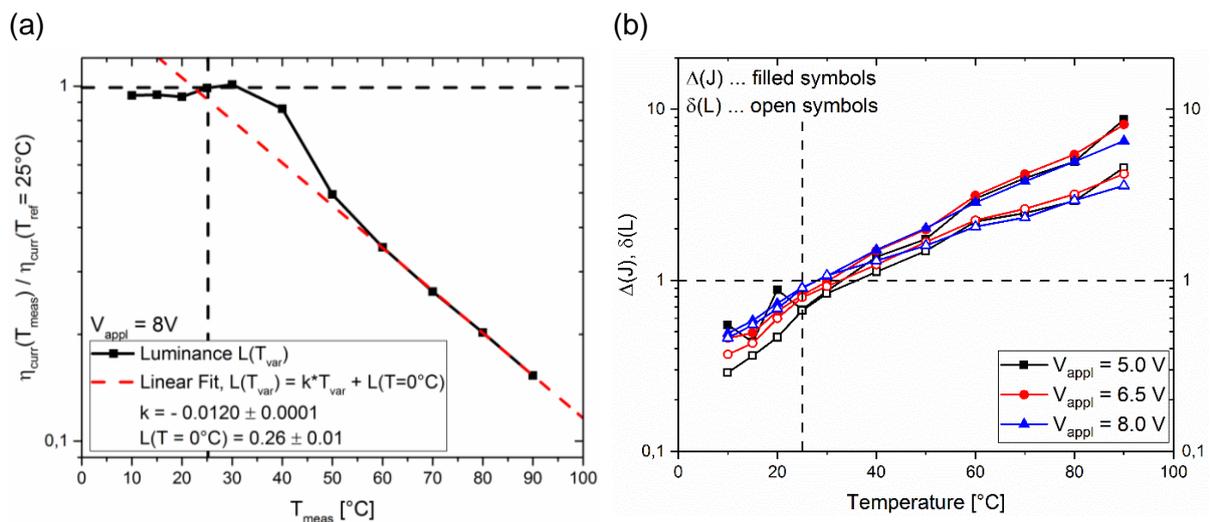


Abb. 3: Eine Erhöhung der aufgeprägten Temperatur an der untersuchten OLED führt zu einer deutlichen Verringerung der relativen Stromeffizienz (a). Dies ist eine direkte Folge der unterschiedlich stark ausgeprägten Abhängigkeiten der relativen Strom- ( $\Delta$ ) bzw. Leuchtdichte ( $\delta$ ) von der Temperatur. Die gestrichelte vertikale Linie verweist auf die Referenztemperatur ( $T = 25^\circ\text{C}$ ), welche zur Berechnung des relativen Verlaufes der temperaturabhängigen Strom- / Leuchtdichte herangezogen wurde.

In einer weiteren Serie von Experimenten wurde der Einfluss der Wärmeleitfähigkeit des verwendeten Substrates auf die lokale Temperaturentwicklung am OLED Bauteil untersucht. Um den Wärmefluss zwischen dem OLED Bauteil und seiner Umgebung zu untersuchen musste der Messaufbau geringfügig verändert werden sodass der Temperatursensor in dieser Messreihe direkt die Temperatur am Bauteil erfasste (d.h. passive Temperaturerfassung), während er in den anderen Untersuchungen als aktives Steuerelement des Temperaturcontrollers eingesetzt wurde. Die Positionierung des Temperatursensors erfolgte direkt oberhalb des OLED Elementes und eine dünne Schicht,

# Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

bestehend aus Polydimethylsiloxan (PDMS) mit einer Dicke von 1.4 mm, wurde zwischen Temperatursensor und OLED eingefügt um eine Beschädigung der OLED zu vermeiden. Die hohe mechanische Flexibilität des eingesetzten PDMS Materiales ermöglicht einen konformen Einschluss der OLED, ähnlich einer Verkapselung mittels eines Epoxidharzes, womit der Wärmeaustausch zwischen OLED und darüber liegender PDMS Schicht (bzw. zwischen PDMS Schicht und Temperatursensor) ausschließlich durch Wärmeleitung sichergestellt wird.

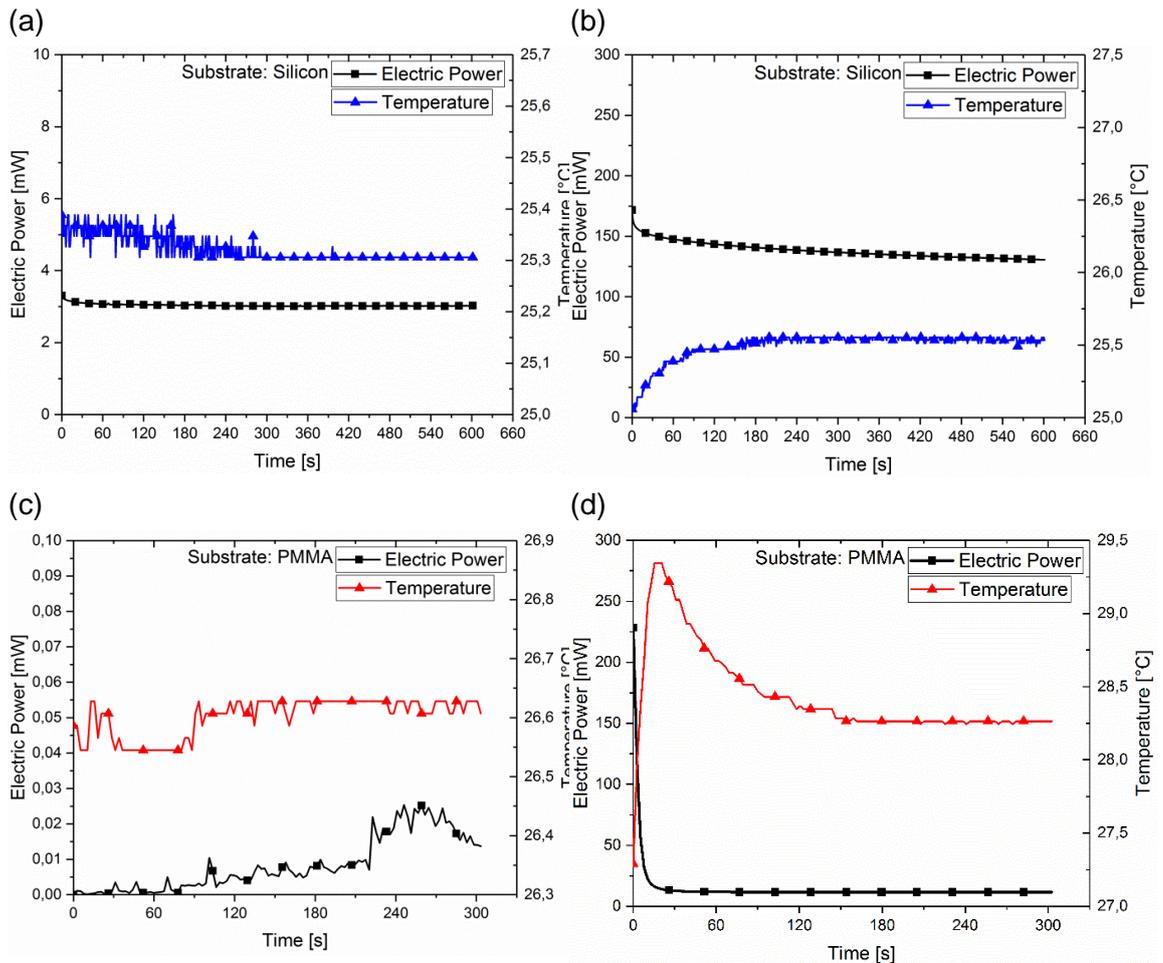


Abb. 4: Zeitlicher Verlauf der eingebrachten elektrischen Leistung sowie der lokalen Temperaturen für OLED Bauelemente auf Silizium- (a,b) bzw. auf PMMA-Substraten (c,d). Dabei wurden für (a) und (c) die gleichen (niedrigen) und für (b) und (d) die gleichen (höheren) Spannungen an die Bauelemente angelegt.

Die lokale Temperaturentwicklung am OLED Bauelement wird einerseits durch die eingebrachte elektrische Leistung und andererseits durch die Wärmeleitfähigkeit des verwendeten Substrates maßgeblich beeinflusst (siehe Abb. 4 a-d). Während bei einer geringen eingebrachten elektrischen Leistung (a und c) die Temperatur am Bauteil, unabhängig vom verwendeten Substratmaterial, praktisch unverändert bleibt, wird bei höheren eingebrachten Leistungen ein beinahe instantaner Anstieg der Temperatur beobachtet. Bei Substraten mit hoher Wärmeleitfähigkeit (Material: Si, 1.3 W/(m.K)) und bei einer eingebrachten elektrischen Leistung von etwa 150 mW beträgt der Temperaturanstieg  $\Delta T \sim 0.5^\circ\text{C}$ . Im Gegensatz dazu ist bei Substraten mit geringer Wärmeleitfähigkeit (Material: PMMA, 0.15 W/(m.K)) ein deutlich höherer Anstieg der Temperatur von  $\Delta T \sim 1.0^\circ\text{C}$  zu

# Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

verzeichnen, die eingebrachte elektrische Leistung ist aber in diesem Falle mit etwa 15 mW wesentlich kleiner. Bezüglich der lokalen Temperaturentwicklung am OLED-Bauelement unterstreichen diese Ergebnisse nachdrücklich die Wichtigkeit der thermischen Leitfähigkeit des verwendeten Substrates, während die Wärmeleitfähigkeiten der eingesetzten lichtemittierenden Materialien schon aufgrund ihrer wesentlich geringeren Schichtdicken aus praktischer Sicht von nachrangiger Relevanz auf die im Bauteil vorherrschenden Temperaturen sind.

## 3.1.3 Temperaturabhängige Lumineszenzquantenausbeute

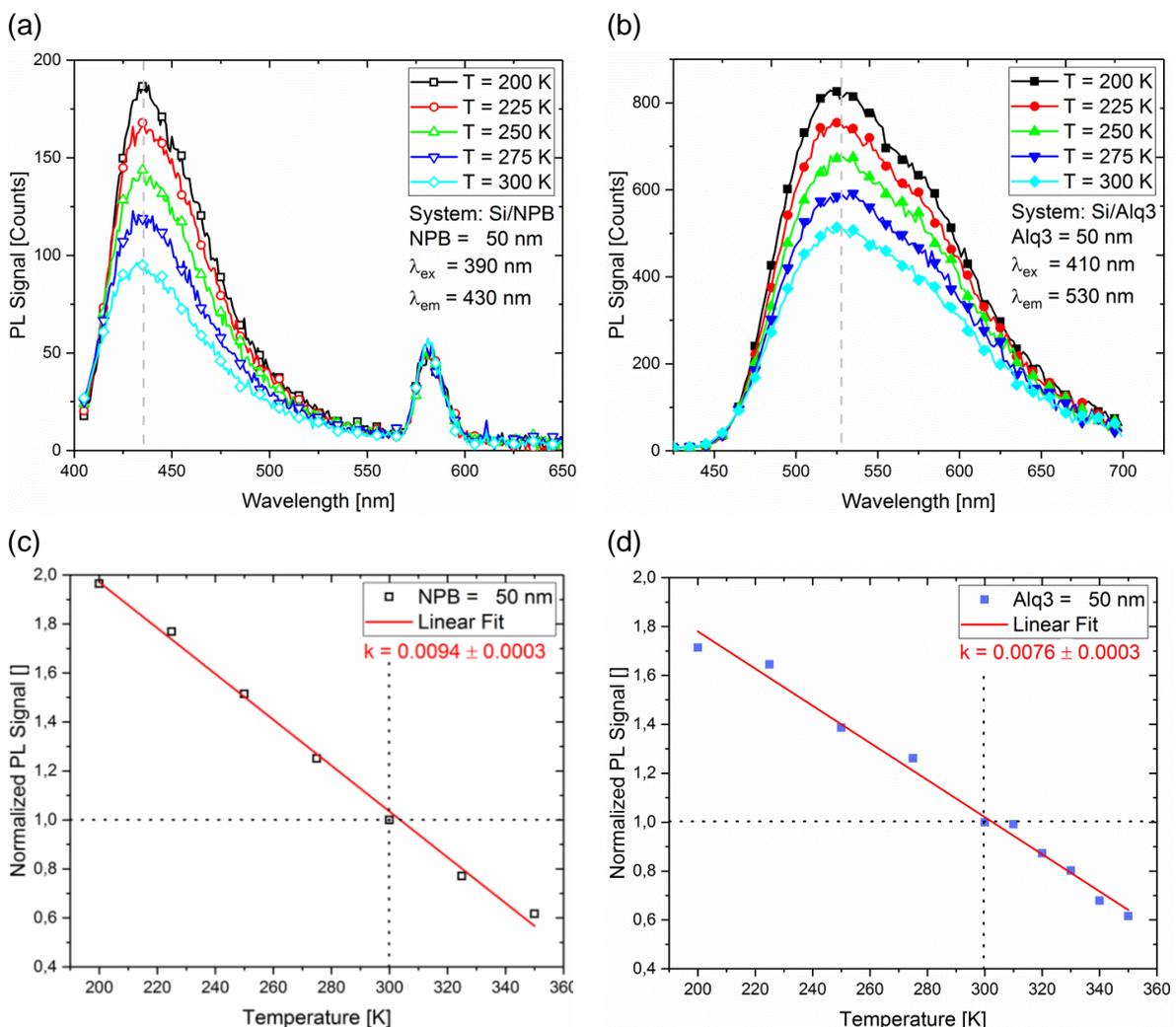


Abb. 5: Spektrale Photolumineszenz (PL) Charakteristik in Abhängigkeit der Temperatur für die untersuchten NPB (a) und Alq3 (b) Materialproben. Bei den Untersuchungen der NPB trat aufgrund des anfänglich fehljustierten Messaufbaues ein zusätzliches PL-Signal bei einer Wellenlänge von 580 nm auf, die jedoch dem Probenhalter, welcher aus Kupfer besteht, zugeordnet werden konnte (siehe Ref. [7]). Die Anregungswellenlänge ( $\lambda_{ex}$ ) sowie der Hauptpeak der Emissions-Wellenlänge ( $\lambda_{em}$ ) der untersuchten Materialproben sind in den jeweiligen Abbildungen angegeben. Die temperaturabhängige PL wird über den Wellenlängenbereich integriert und auf die bei Raumtemperatur gemessene (integrierte) PL Charakteristik normiert. Die daraus erhaltenen Ergebnisse sowie die ermittelte lineare Fitfunktion der NPB und Alq3 Proben sind in (c) und (d) dargestellt. Die Steigung der Fitgeraden gibt den prozentualen Anstieg/Abfall der PL-Intensität, bzw. in weiterer Folge der PLQY, in Abhängigkeit der sinkenden/steigenden Temperatur wieder. Die hier dargestellten Daten wurden in Kooperation mit der Hybrid Devices Group (IRIS-Adlershof) an der Humboldt-Universität zu Berlin ermittelt.

Um zu verstehen, wieso die Effizienz der LEDs mit steigender Temperatur trotz der höheren Ströme und des niedrigeren ohmschen Widerstandes des Bauelementes abnimmt, wurde untersucht, wie sich die Lumineszenzquantenausbeute (PLQY) der verwendeten Materialien mit der Temperatur ändert. Die Bestimmung der Lumineszenzquantenausbeute erfolgte dabei unter Vakuum, weshalb Materialdegradation hier keine Rolle spielt. Abb. 5 ist die temperaturabhängigen Photolumineszenzintensität dargestellt, wobei in © und (d) das Integral über den Wellenlängenbereich zwischen 430 – 700 nm und relativ zum Wert bei Raumtemperatur geplottet ist. Obwohl die erhaltenen und hier präsentierten Ergebnisse die integrierte PL-Intensität darstellen, kann von einem ähnlichen Verhalten der PLQY ausgegangen werden. Die PLQY der beiden untersuchten lichtemittierenden Materialien steht in einer linearen Abhängigkeit zur Temperatur. Eine Verbesserung der PLQY ist mit sinkender Temperatur zu beobachten, während aufgrund von temperaturabhängigen Exziton-Rekombinationsmechanismen eine Verschlechterung der PLQY bei steigender Temperatur zu verzeichnen ist (siehe Ref.[8]). Im Falle der NPB Materialproben wurde eine Veränderung der relativen PLQY von ~1% pro Kelvin verringerter/erhöhter Temperatur beobachtet, während bei den Alq3 Materialproben eine Veränderung der temperaturabhängigen relativen PLQY um ~ 0.8% pro Kelvin Temperaturunterschied auftritt. Das Verhalten der temperaturabhängigen PLQY der untersuchten Materialproben ist in guter Übereinstimmung mit bereits publizierten Ergebnissen (siehe Ref.[8]) und ist eine plausible Erklärung des oben beschriebenen geringeren Anstieges der relativen Leuchtdichte im Vergleich zur relativen Stromdichte bei steigender Umgebungstemperatur der untersuchten OLED-Bauelemente.

### **3.2 Integrierte Simulation organischer Leuchtdioden unter Berücksichtigung von Ladungsträgertransport, Rekombination, Wärmeleitung und Lichtauskopplung**

Die Bauelementsimulationen verfolgen das übergeordnete Ziel, OLED Kenngrößen wie Strom- oder Luminanz-Spannungskurven unter Berücksichtigung des gekoppelten Wärme- und Ladungstransports, der jeweils dafür verantwortlichen Materialparameter und der Schichtgeometrie vorherzusagen. Dank dieser Vorhersagen sollte eine OLED Schichtfolge mit optimaler Betriebstemperatur vorgeschlagen werden. Zur Durchführung der Simulationen wurde das in Abschnitt 3.4.2 beschriebene Simulationstool entwickelt.

#### **3.2.1 Validierung der verwendeten Simulationsmethodik und Parameterextraktion**

Anhand der aus den Experimenten vorliegender Strom-Spannungskennlinien und Luminanz-Spannungskennlinien als Funktion der Temperatur wurde überprüft, inwiefern der Simulationscode die gemessenen Kennlinien reproduzieren kann. Weiters wurden die

## Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische  
Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Kennlinien dahingehend untersucht, ob sie zur Bestimmung von Modellparametern benutzt werden können. Es zeigt sich, dass der Simulationscode den Bereich höherer Spannung gut beschreibt, wogegen praktisch konstante Ströme im Bereich sehr niedrigerer Spannungen auf extrinsische Ursachen zurückzuführen sind somit nicht mit dem Simulationsmodell untersuchbar sind. In dem zur Verfügung stehenden Spannungsbereich ist eine unabhängige Bestimmung der Ladungsträgermobilität mittels der Space-Charge-Limit-Current Methode nicht möglich. Es zeigt sich, dass der entscheidende Modellparameter zur Beschreibung temperaturabhängiger Ströme der Grad der Unordnung in den Transportzuständen der amorphen Schicht ist. Mithilfe des Vergleichs zwischen Experiment und Simulation konnte dieser Parameter bestimmt werden.

Entscheidend für die korrekte Vorhersage der Temperaturverteilung ist die adäquate Beschreibung der Stromdichteverteilung für eine gegebene Betriebsspannung, da die Stromdichte für die Wärmegeneration in der OLED verantwortlich ist. Um Spannungs- und Temperaturabhängigkeit der Stromdichte gleichzeitig prüfen zu können, wurde ein detaillierter Vergleich zu den experimentell ermittelten Strom-Spannungskennlinien als Funktion der Temperatur vorgenommen. Dies führte zur Betrachtung von drei Aspekten: (i) Identifikation des Spannungsbereichs, der eine Verifikation der Simulation erlaubt, (ii) Verfeinerung Modelle für Injektion und Heteroübergänge in der Simulation und (iii) die Extraktion von Simulationsparameters aus dem Experiment.

### **Identifikation des Spannungsbereiches für die Verifikation:**

Ein erster qualitativer Vergleich typischer simulierter Strom-Spannungskurven mit gemessenen Kurven (Abb. Abb. 6a) zeigt zunächst auffällige Abweichungen, die nicht auf ungünstig gewählte Parameter zurückführbar sind. Daher musste der Simulationscode hinsichtlich nichtausreichender Modellbeschreibungen untersucht werden. Dafür muss zwischen dem Betrieb bei niedrigen Spannungen ( $< 4V$ ) und höheren Spannungen unterschieden werden. Der Fall der niedrigen Spannungen ist für den Einfluss der Temperatur von ungeordneter Bedeutung, da der Stromfluss zu gering ist, um eine Temperaturerhöhung zu verursachen. Im Falle höherer Betriebsspannungen beobachtet man einen starken Anstieg des Stromes mit der Spannung, welcher in der Simulation zunächst nicht reproduziert werden konnte. Diese Diskrepanz in der Spannungsabhängigkeit wies darauf hin, das geklärt werden musste, ob die OLED im injektionslimitierten oder im raumladungslimitierten Regime arbeitet.

# Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

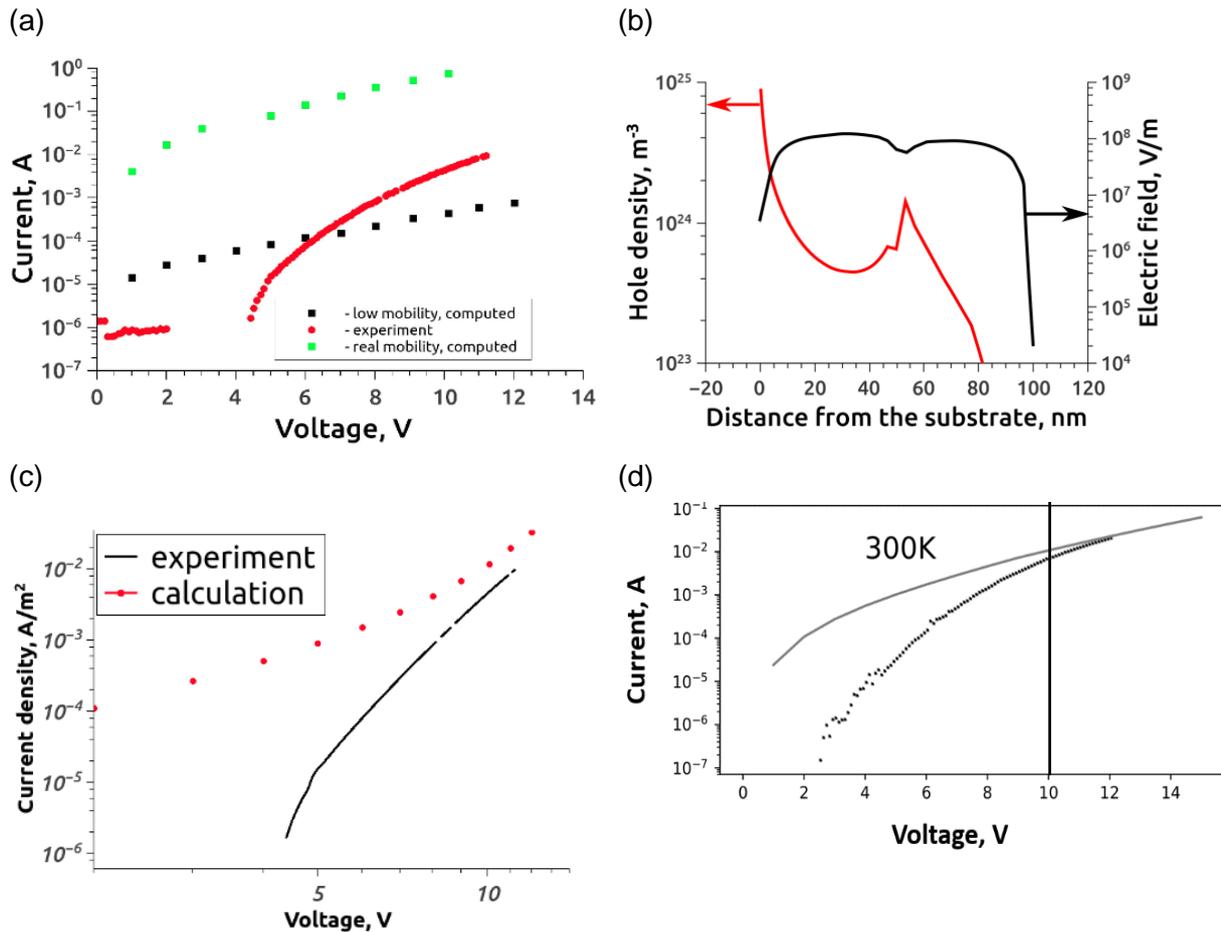


Abb. 6: Vergleich zwischen simulierten und experimentell gemessenen Strom-Spannungskennlinien bei Raumtemperatur  $T = 300K$ . (a) Ursprüngliches Simulationsmodell. (b) Simulierte Ladungsträgerdichteverteilung und elektrisches Feld im OLED Querschnitt mit Heteroübergang an 50 nm bei 10V. (c) Simulationsmodell mit adaptierter Ladungsinjektion. (d) Simulationsmodell mit adaptierter Ladungsinjektion und verbesserter Beschreibung des Heteroüberganges.

## Verfeinerung der Modelle für Injektion und Heteroübergänge:

Die Überprüfung der Simulationsergebnisse zeigte, dass inkorrekterweise ein raumladungslimitierter Transport vorhergesagt wurde. Dies zeigt sich insbesondere an der massiven Ladungsträgerakkumulation am Heteroübergang zwischen den organischen Schichten (Abb. 6b). Dieses Problem wirkte sich auch auf die Beschreibung des niedrigeren Spannungsbereiches aus. Ausführliche Tests der Modellparameter wie feldabhängiger Mobilität, Rekombinationsraten und Injektionsraten identifizierten inkorrekt formulierte Injektionsraten als verantwortlichen Auslöser. Im Detail führte die nichtausreichende Dokumentation der verwendeten physikalischen Einheiten (cgs statt SI) in der zugrundegelegten Publikation<sup>17</sup> zur drastischen Überschätzung des injizierten Stromes. Daher wurden die Beiträge zum injizierten Strom wie folgt modifiziert:

- Thermisch injizierter und thermischer Rekombinationsstrom wurden gemäss Scott et al. in einem Ausdruck zusammengefasst.<sup>9</sup>

# Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

- Für die Ermittlung des Tunnelstromes wurde die Abfolge der Teilevaluierungen im Vergleich zur ursprünglichen Abfolge Davids et al.<sup>17</sup> derart geändert, dass Inkonsistenzen in den physikalischen Einheiten ausgeschlossen werden können.

Diese Massnahmen stellen unmittelbar die korrekte Strom-Spannungsabhängigkeit für höhere Spannungen ( $> 10V$ ) her; Abb. 6c enthält den Vergleich der adaptierten Simulation zum Experiment, wobei die anderen Simulationsparameter denen in Abb. 6a entsprechen.

Die verbleibende Diskrepanz im Bereich niedriger Spannungen kann durch eine nichtakkurate Beschreibung des Stromes über Heteroübergänge hervorgerufen werden, welche sich auf die Einsatzspannung der OLED auswirkt.<sup>10</sup> Dieser Strom wurde daher analog zur thermischen Injektion beschrieben, was aufgrund eines thermisch aktivierten Hoppingtransports als plausibel angenommen werden darf. Dank dieser Massnahme verbessert sich der vorhergesagte Trend im Bereich niedriger Spannungen und die Übereinstimmung im Bereich höherer Spannungen (Abb. 6d).

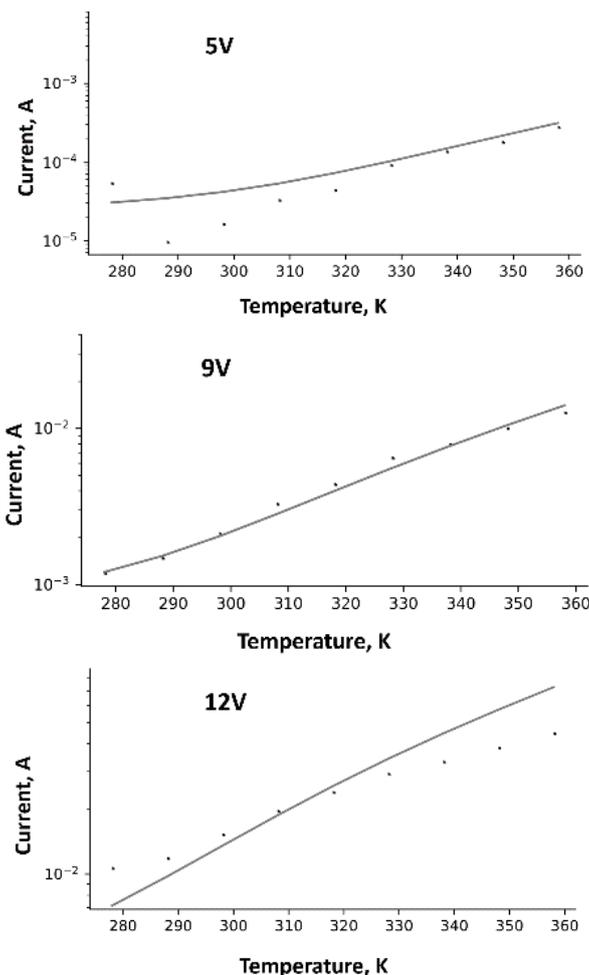


Abb. 7. Abhängigkeit der Stromstärke von der Temperatur für verschiedene Betriebsspannungen in Simulation (Linien) und Experiment (Symbole). Der Anstieg des Stroms mit Temperatur wird quantitativ von Simulationen vorhergesagt. Im Absolutwert des Stromes verbleibt eine Diskrepanz, der nicht auf eine Temperaturabhängigkeit zurückgeführt werden kann. Zur visuellen Unterstützung des Vergleichs wurden daher die simulierten Kurven um einen konstanten Stromwert verschoben.

# Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische  
Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Diese Übereinstimmung ermöglicht nun den direkten Vergleich zum Experiment im höheren Spannungsbereich. Gleichzeitig wird damit auch die Temperaturabhängigkeit des Stromes korrekt beschrieben. Dies illustriert Abb. 7, in der der Strom als Funktion der Temperatur für verschiedene Betriebsspannungen zwischen Experiment und Simulation verglichen wird.

## Parameterextraktion:

### *Versuch der Extraktion der Ladungsträgermobilität*

Zusätzlich zu OLEDs wurden Einzelschichtdioden analysiert, um (i) das Transportregime zu bestätigen und (ii) damit die Spannungsbereich festzulegen, in dem die Ladungsträgermobilität unter Annahme von raumladungslimitierten Strömen (SCLC) extrahiert werden kann. Experimenten deuteten bereits an, dass die Strom-Spannungskennlinien in keinem Bereich die notwendige Signatur für SCLC aufweisen. Eine Simulationsserie über verschiedenste Injektionsbarrieren von niedrigen (0.25 eV) zu hohen Werten (1.25 eV) bei konstanter Mobilität  $10^{-9} \text{ m}^2/\text{Vs}$  in Abb. 7a erklärt die Ursache dafür. Es kommt zu einem Übergang von injektionslimitierten zu raumladungslimitierten Strömen, der in Abhängigkeit von der Injektionsbarriere bei bereits bei ca. 6-8V aber auch erst jenseits von 40V (rote Kurve) stattfinden kann. Erst jenseits dieser Übergangsspannungen stellt sich dann die für SCLC benötigte Ladungsakkumulation ein (Abb. 7b). Für OLEDs mit einem Übergang jenseits der 40V, wie für die gemessenen Einzelschichtdioden vermutlich der Fall, kann die Mobilität bei 12V nicht via SCLC extrahiert werden. Deshalb wird hier auf die in Abschnitt 3.1.1 angesprochenen Literaturwerte zurückgegriffen.

### *Extraktion des Grades der Unordnung*

Unter der Vielzahl der benötigten Materialparameter bestimmt ein ausgezeichneter Parameter, der sogenannte Grad der Unordnung, die Temperaturabhängigkeit des Stromes. Im wesentlichen beschreibt der Parameter die Breite der Zustandsdichte, die den Transportniveaus HOMO bzw. LUMO zugeordnet wird. Dieser Parameter spielt eine entscheidende Rolle für eine Vielzahl an Effekten, da er nicht nur die Temperatur- sondern auch die Feld- und Ladungsträgerkonzentrationsabhängigkeit der Mobilität maßgeblich steuert. Dank der ausgezeichneten Übereinstimmung der Simulation mit der gemessenen Strom-Temperaturabhängigkeit, können die Simulationen nun genutzt werden, diesen Parameter für amorphe Schichten direkt aus dem Experiment zu bestimmen. Im Falle der im Projekt verwendeten Materialien ergibt sich ein Wert von 65 meV.

# Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

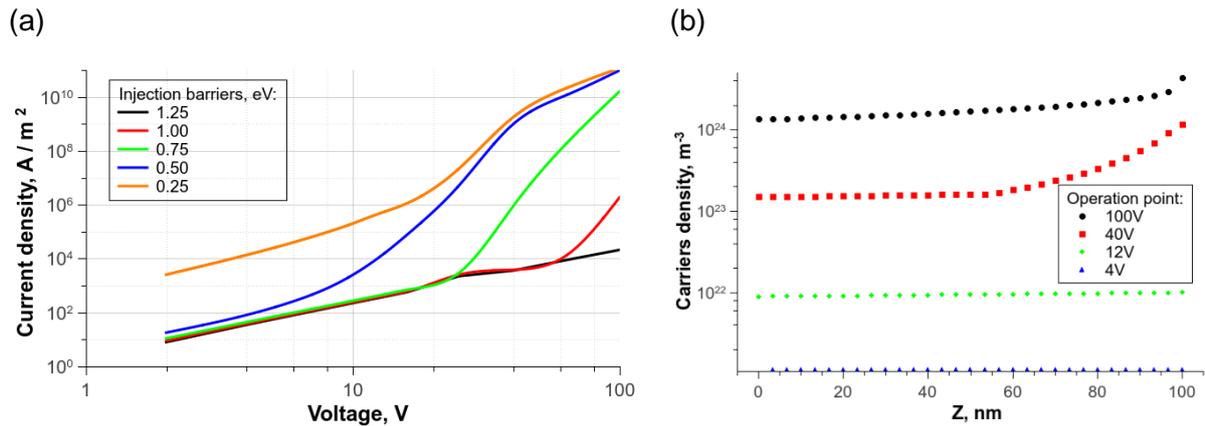


Abb. 7. (a) Strom-Spannungskennlinien für eine Einzelschichtdiode bei verschiedenen Injektionsbarrieren. (b) Ladungsträgerkonzentration entlang des Diodenquerschnitts für verschiedene Betriebsspannungen bei einer Injektionsbarriere von 0.5 eV.

## 3.2.2 Theoretische Optimierung der Material- und Geometrieparameter zur Effizienzsteigerung

Zur Bestimmung eines optimalen OLED Aufbaus in Bezug auf Materialabfolge und Schichtdicken, wurde folgende Kernfrage beantwortet: Wie wirken sich die Materialparameter, die maßgeblich den Wärmetransport bestimmen, auf die Betriebstemperatur der OLED aus? Es zeigt sich, dass die thermische Leitfähigkeit all jener organischen Schichten, in welchen dank elektrischem Transport und Ladungsrekombination Wärme entsteht, keinen Einfluss auf die OLED Temperatur hat. Dies liegt daran, dass solche Schichten mit weniger als 100 nm Dicke zu dünn sind, um Temperaturunterschiede innerhalb der Schicht aufrechtzuerhalten. Damit wird die Wärmegeneration exklusiv in den elektrisch aktiven Schichten bewerkstelligt, während der Wärmetransport aus der OLED hinaus lediglich über Substrat- und Schichten zur Kapselung gesteuert werden kann - sei es mit deren Wärmeleitfähigkeit oder mit deren Wärmeübertragungskoeffizienten. Somit lassen sich elektrische und Wärmeleitungseigenschaften der OLED unabhängig mittels verschiedener Schichten optimieren. Ein optimaler OLED Betrieb ohne Beeinträchtigung durch Selbsterwärmung ist vornehmlich durch eine hervorragende Wärmeübertragung vom Substrat oder der Kapselschichten zur Umgebung zu erreichen, z.B. durch Nutzen eines gut wärmeleitfähigen Si- Substrates.

Folgende Frage ist zentral, um konkrete Maßnahmen zum optimalen OLED Aufbau in Bezug auf Materialabfolge und Schichtdicken vorschlagen zu können: Wie wirken sich die Materialparameter, die maßgeblich den Wärmetransport bestimmen, auf die Betriebsweise der OLED aus? Die Frage nimmt allein deshalb eine sehr zentrale Rolle ein, da zum einen der alleinige Einfluss der elektrischen Transportparameter auf die Strom-Spannungscharakteristik bereits sehr gut verstanden ist und da, zum anderen, die Werte der Wärmetransportparameter nicht akkurat verfügbar sind. Die folgende Erörterung dieser Kernfrage ist Gegenstand der Veröffentlichung G. Krikun et al.<sup>11</sup>

## Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische  
Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Aus Sicht des Wärmetransports sind folgende Prozesse abzubilden: Wärmegeneration (abhängig vom elektrischen Strom und der Betriebsspannung), Leitung des Wärmestrom innerhalb der OLED und Ableitung des Wärmestromes aus der OLED in die Umgebung der Temperatur  $T_{ambient}$ . Nur wenn diese drei Prozesse dank der Wärmeleitungsgleichung berücksichtigt werden, kann eine Rückkopplung des Wärmetransports auf die Bauelementtemperatur  $T_{organic}$  und eine damit verbundene Erhöhung der Temperatur beschrieben werden.

Entsprechend unterscheiden wir zwischen zwei maßgeblichen Wärmetransportparametern: Die *thermische Leitfähigkeit* in den amorphen organischen Schichten, die elektrisch aktiv sind, und den Wärmeübergangskoeffizient zur Umgebung. Die thermische Leitfähigkeit beschreibt, wie sich die Wärme *innerhalb* des Bauelements ausbreitet. Da die thermischen Leitfähigkeiten der organischen Schichten nicht exakt bekannt sind, aber einen überschaubaren Bereich abdecken, wurde die thermische Leitfähigkeit aller Schichten in erster Näherung gleichgesetzt; diese Annahme stellt sich als gerechtfertigt herausstellen. Über die thermische Leitfähigkeit hinaus ist weiters entscheidend, wie gut die Wärme aus dem Bauelement an die Umgebung abgegeben werden kann. Das Vermögen, einen Wärmestrom  $q$  aus der OLED abzuleiten, wird durch hauptsächlich durch den *Wärmeübergangskoeffizienten*  $h$  zur Umgebung beschrieben:  $q = h(T_{ambient} - T_{organic})$ . Wärmeübergangskoeffizienten zwischen den organischen Schichten sollten sich aufgrund ähnlicher Materialien und Morphologie kaum unterscheiden und auch keine Limitierung für den Wärmetransport darstellen.

Die Betrachtung des Wärmetransports ergibt **sechs projektrelevante Schlussfolgerungen**:

1. Es bestätigt sich, dass der elektrische Strom entscheidend zur Betriebstemperatur beiträgt, da die Ladungsträgermobilität mit steigender Temperatur aktiviert wird. Abb. 8a zeigt die OLED Temperatur unter Annahme einer temperaturabhängigen bzw. einer konstanten Mobilität in Abhängigkeit der Wärmeübergangskoeffizienten  $h$  zur Umgebung. Je ineffizienter dieser Wärmeübergang ( $h < 10^4 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ ), umso stärker steigt die Temperatur in der OLED. Dieses Ansteigen geschieht deutlich rapider als man mit temperaturunabhängiger Mobilität erwarten würde. Übersteigt die OLED Temperatur die Umgebungstemperatur um ca. 10 K ( $T_{organic}$  ca. 310 K in Abb. 2.6a) kommt es aufgrund der Temperaturaktivierung zur Selbsterwärmung der OLED.
2. Die maximale Temperatur, die in der OLED angenommen werden kann, hängt von der Effizienz des Wärmeabtransportes ab. Abb. 8b zeigt, dass die maximale Temperatur in der OLED steigt, wenn entweder der Wärmeübertragungskoeffizient  $h$  zur Umgebung (zu kleineren Abszissenwerten) oder die thermische Leitfähigkeit sinkt (Kurvenserie in Pfeilrichtung). Insbesondere fällt auf, dass thermische Leitfähigkeiten nur dann eine Temperaturerhöhung verursachen, wenn sie kleiner als  $10^{-3} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  sind. Da dieser Wert jedoch deutlich unterhalb realistischer thermischer Leitfähigkeiten organischer Schichten liegt, kann die Temperatur nicht durch die thermische Leitfähigkeit dieser

Schichten beeinflusst werden. Stattdessen wird die Maximaltemperatur vor allem durch den Wärmeübertragungskoeffizienten gesteuert.

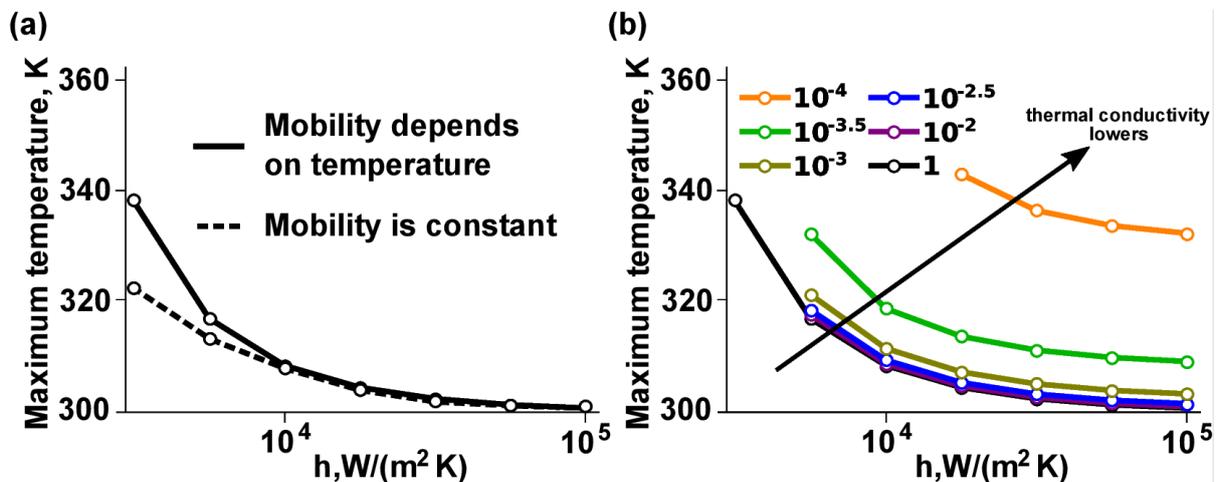


Abb. 8. (a) –Einfluss der temperaturaktivierten Mobilität auf die Bauelementtemperatur. (b) – Einfluss der thermischen Transportparameter auf die Bauelementtemperatur.

- Die vernachlässigbare Rolle der thermischen Leitfähigkeit lässt sich dank des folgenden analytischen Ausdrucks, welcher direkt aus der Wärmeleitungsgleichung gewonnen werden kann, erklären:

$$T_{max} = H x \left( \frac{1}{h} + \frac{L - x}{2\kappa} \right)$$

Die Maximaltemperatur  $T_{max}$  hängt zum einen von der generierten Wärme (Wärmedichte  $H$  mal Ausdehnung des Wärmegenerationsprofils  $2x$ ), zum anderen von den Wärmewiderstandsbeiträgen  $1/h$  und  $(L-x)/2\kappa$  ab. Dabei ist  $L$  die Gesamtdicke der von den Elektroden eingeschlossenen Schichten. Für realistische Werte von  $\kappa$  und Schichtdicken  $L$  bleibt der  $\kappa$ -abhängige Beitrag zu klein, um  $T_{max}$  zu beeinflussen; erst für Dicken, die um einen Faktor 10 höher sind, wird der Einfluss von  $\kappa$  spürbar. Innerhalb der elektrisch aktiven Schichten ist die Temperatur konstant  $T_{max} = T_{organic}$ .

- Die Effizienz der Wärmeableitung und damit die Temperatur in der OLED wird durch den Wärmeübertragungskoeffizienten  $h$  bestimmt. Gemäß Abb. 2.6b ist eine nennenswerte Temperaturerhöhung erst unterhalb von  $h = 10^4 Wm^{-2}K^{-1}$  zu erwarten. Die konkret erreichte Temperatur hängt von der Betriebsspannung ab. Wie aus Abb. 2.7a ersichtlich ist, steigt die Temperatur zunächst nur leicht mit zunehmender Spannung. Über einer kritischen Spannung hinaus (im Bild ca. bei 14V), steigen sowohl Temperatur als auch Stromstärke rasant in einem sehr engen Spannungsbereich. Dies ist die Signatur der Selbsterwärmung. Bei noch grösseren Spannungen sorgt die Selbsterwärmung dafür, dass sich kein Gleichgewichtsstrom mehr einstellen kann. Die kritische Spannung, ab der Selbsterwärmung beginnt, kann durch grössere Wärmeübertragungskoeffizienten (d.h., bessere Kühlung) zu höheren Spannungswerten verschoben werden (Abb. 2.7b).

# Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

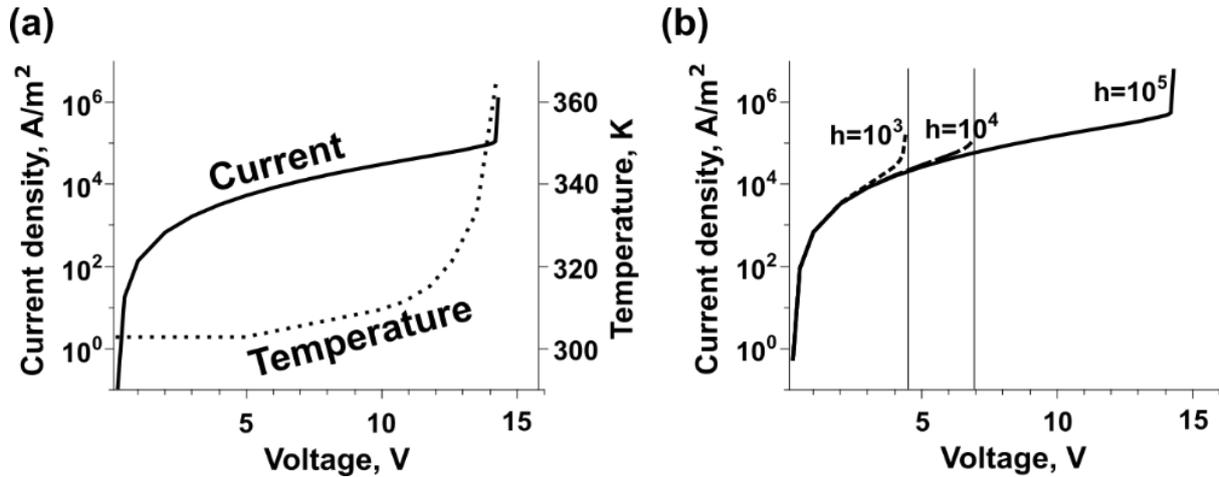


Abb. 9 (a) – Stromstärke und Betriebstemperatur als Funktion der Spannung. (b) – Einfluss des Wärmeübertragungskoeffizienten  $h$  (in  $\text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ ) auf die Strom-Spannung-Kennlinie.

- Während Wärme ausschließlich in elektrisch aktiven Schichten innerhalb generiert wird, wird die Effizienz der Wärmeübertragung an die Umgebung durch die Schichten außerhalb der Kontakte, d.h., durch Substrat- und Kapselungsschichten bestimmt. Damit können die elektrischen und thermischen Eigenschaften getrennt voneinander in verschiedenen Schichten optimiert werden.
- Eine optimale Geometrie, die stets ausreichend Wärmeabtransport realisiert, besitzt daher wenigstens auf Ober- oder Unterseite eine Schichtfolge mit großem Wärmeübertragungskoeffizient zwischen elektrischem Kontakt und äußerer Umgebung. Unter Vernachlässigung der thermischen Leitfähigkeit lässt sich nämlich die Betriebstemperatur  $T$  aus der eingebrachten Wärme (Joule-Wärme und Strahlungswärme) und der effektiven Wärmeübertragungskoeffizienten  $h_{top}$  und  $h_{bottom}$  abschätzen :

$$T = \frac{V + (1 - \eta)E_R (eV) I}{h_{top} + h_{bottom} S}$$

Dabei ist  $V$  die Spannung,  $\eta$  die interne Quanteneffizienz,  $E_R$  (in Elektronenvolt) die Excitonenrekombinationsenergie,  $I$  die Stromstärke und  $S$  die OLED Oberfläche.

Eine optimale Schichtfolge außerhalb der elektrischen Kontakte besitzt (i) einen sehr großen Wärmeübertragungskoeffizient zwischen der äußersten Oberfläche und der Umgebung und – so notwendig - (ii) mit dünnen elektrisch nicht-aktiven und möglichst gut thermisch leitenden Schichten. Dies wird plausibel, wenn man sich vergegenwärtigt, dass sich der Wärmeübertragungskoeffizient zwischen elektrischem Kontakt und äußerer Umgebung aus mehreren Bestandteilen zusammensetzt, stellvertretend formuliert für den Topkontakt:

$$\frac{1}{h_{top}} = \frac{1}{h_{ext}} + \sum_{\substack{\text{layers between} \\ \text{outmost layer} \\ \text{and the top organic layer}}} \frac{L_i}{\kappa_i}$$

Wobei  $h_{ext}$  der Übertragungskoeffizient von der äussersten Oberfläche zur Umgebung ist, während  $L_i$  und  $\kappa_i$  die Dicken und thermischen Leitfähigkeiten der Einzelschichten sind.

## 3.3 Atomistische Simulation der Wärmeleitungseigenschaften von organischen Halbleitermaterialien und von organisch-anorganischen Hybridsystemen

### 3.3.1 Simulation der Wärmeleitfähigkeit in ausgewählten organischen Halbleitern

Um Struktur- zu Eigenschaftsbeziehungen für den Wärmetransport in organischen Halbleitern zu generieren, wurden zwei Methoden zur Simulation der Wärmeleitfähigkeit verwendet, die einerseits auf Nichtgleichgewichtsmoleküldynamik (NEMD) und andererseits auf Gitterdynamik (LD) basieren. Die Grundlagen der Methoden sind im Anhang kurz dargestellt. Bei der Auswahl der untersuchten Systeme wurde darauf geachtet, die Molekülstruktur systematisch zu variieren, wobei einerseits das Wechselspiel zwischen der Anisotropie des Wärmetransports und der Anisotropie der molekularen Bausteine untersucht wurde (siehe Abb. 10; mit dem konjugierten Polymer Ploy(Para-phenylen) als Extremfall). Andererseits wurde aufgeklärt, welche Rolle Torsionsfreiheitsgrade (und die diesen entsprechenden Phononen) für den Wärmetransport spielen. I.e., für die Auswahl der Systeme es eindeutig wichtiger, die Molekülstrukturen systematisch zu variieren als eins zu eins die experimentell untersuchten Systeme abzubilden.

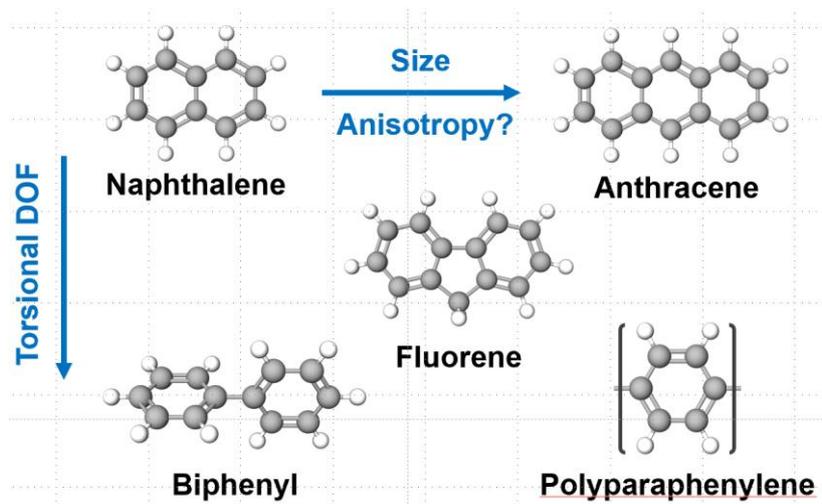


Abb. 10. Struktur der molekularen Bausteine der Molekülkristalle, deren Wärmeleitfähigkeit im Rahmen des Projekts untersucht wurde.

Zum Validieren der Simulationsmethodik (insbesondere zur Beschreibung der van der Waals Wechselwirkung – siehe Abschnitt 3.4.3) wurde die Dichtefunktionaltheorie eingesetzt. Wenn die Phononenstruktur für die gesamte Brillouinzone bestimmt werden soll (und dies ist für die Simulation von Wärmeleitungsprozessen unumgänglich), dann müssen allerdings Superzellen untersucht werden, die so groß sind, dass derartige Simulationen mit den heutzutage vorhandenen Computerressourcen nicht mehr möglich sind. Deshalb wurde hier für die LD Rechnungen als alternative die vereinfachte Density Functional Tight-Binding Methode (DFTB)<sup>12</sup> eingesetzt. Diese wurde mit der in den in Abschnitt 3.4.3 beschriebenen

# Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Tests als ideal identifizierten D3-BJ-vdW Korrektur kombiniert. Vergleichende Untersuchungen zu den Phononenzustandsdichten der untersuchten Molekülkristalle zeigen, dass die Genauigkeit von DFTB in Kombination mit D3-BJ-vdW für diese Aufgabe auch tatsächlich ausreichend ist, wobei interessanterweise für die DFTB/D3-BJ Methodik gewisse Abweichungen beobachtbar sind (siehe Abb. 11). Dies führen wir auf Probleme mit der Transferierbarkeit der Slater-Koster Parameter des DFTB Ansatzes zurück. Aus Effizienzgründen wurde im Folgenden typischerweise dennoch die DFTB/D3-BJ Methodik eingesetzt.

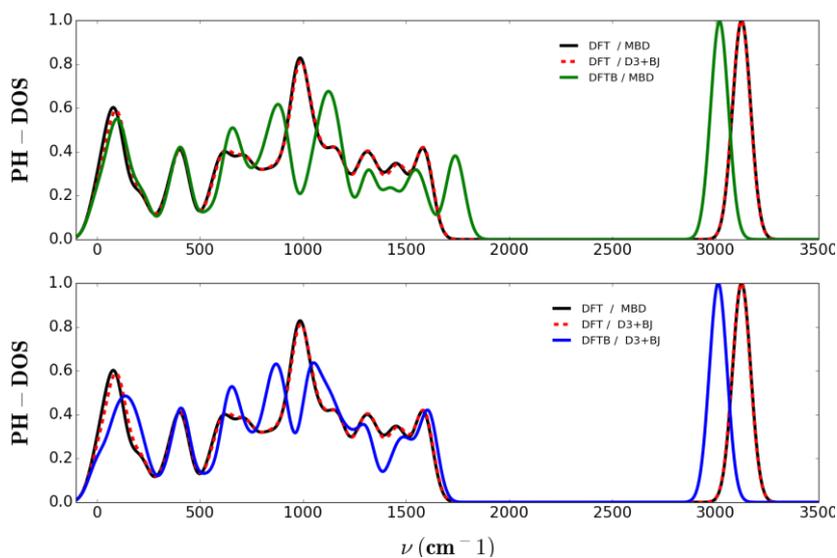


Abb. 11. Vergleich der simulierten Phononenzustandsdichten für einen Biphenyleinkristall als Funktion der eingesetzten Methodik (DFT vs. DFTB und D3-BJ vs. MBD). Für weitere Details siehe Text.

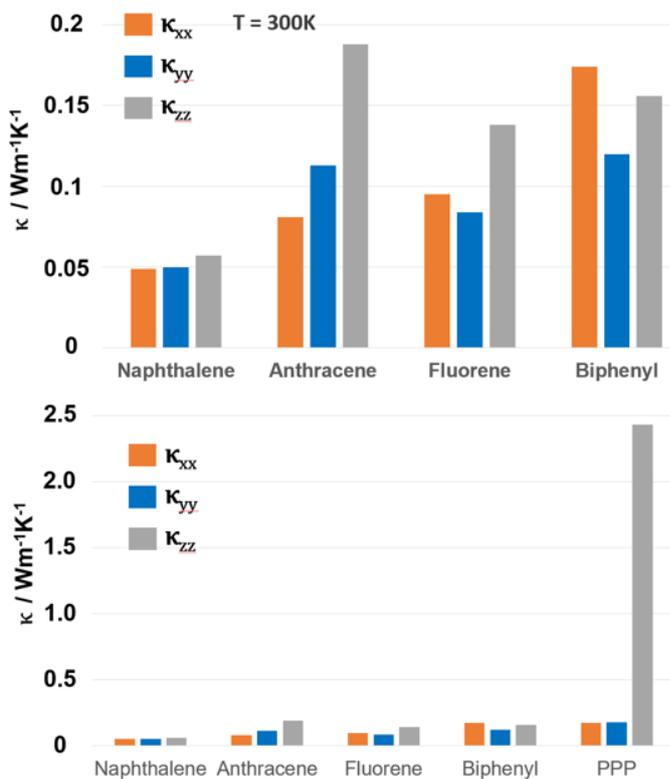


Abb. 12: Mit Gitterdynamik berechnete Diagonalelemente der Wärmeleitfähigkeitstensoren der untersuchten Molekülkristalle.

# Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Als zentrales Ergebnis der Simulationen sind in Abb. 12 die mittels LD bestimmten Komponenten der Wärmeleitfähigkeitstensors der untersuchten Systeme dargestellt. Dabei zeigt sich, dass die Wärmeleitung in allen Fällen anisotrop ist, dass aber gleichzeitig die Anisotropie des Wärmeleitfähigkeitstensors direkt mit der Anisotropie der Moleküle korreliert. Die größte Anisotropie wird dabei für Poly(para-phenyl) beobachtet, wobei die hier gezeigten LD Ergebnisse mit parallel durchgeführten NEMD Simulationen konsistent sind. Außerdem zeigt sich, dass die Wärmeleitfähigkeit in den flexiblen Systemen (Biphenyl und PPP) deutlich höher ist als in den aus steifen Molekülen aufgebauten Kristallen. Weiteres zeigen die in Abb. 12 dargestellten Ergebnisse, dass sich eine „Verlängerung“ des Moleküls (von Naphthalin auf Anthracen) positiv auf die Wärmeleitfähigkeit auswirkt.

Um diese Trends besser zu verstehen, wurden die verschiedenen Beiträge zum Wärmeleitfähigkeitstensor getrennt analysiert. Dies sind: Die Phononenzustandsdichte (PH-DOS), die Beiträge zur Wärmekapazität ( $C_v$ ), Die Gruppengeschwindigkeiten der Phononen ( $v_g$ ), und die Phononenlebensdauern ( $\tau$ ). Letztere sind eine Folge der Anharmonizität der Bindungspotentiale, worauf weiter unten nochmals gesondert eingegangen werden wird. Die PH-DOS und die sich daraus ergebenden Beiträge der einzelnen Phononen zur Wärmekapazität für Biphenyl und Naphthalin sind in Abb. 13 und Abb. 14 dargestellt.

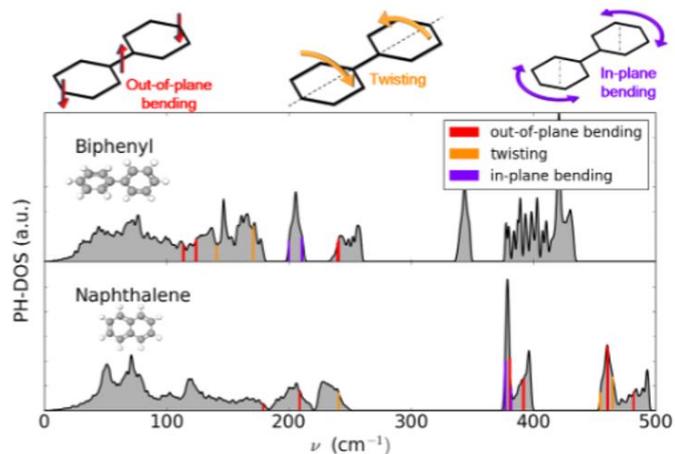


Abb. 13: Vergleich der PH-DOS von Biphenyl und Naphthalin. Farbige Balken Kennzeichnen die Schwingungsmoden die Relativbewegungen der Ringe gegeneinander umfassen. Im rigiden Naphthalin treten diese Schwingungen bei deutlich höheren Energien auf.

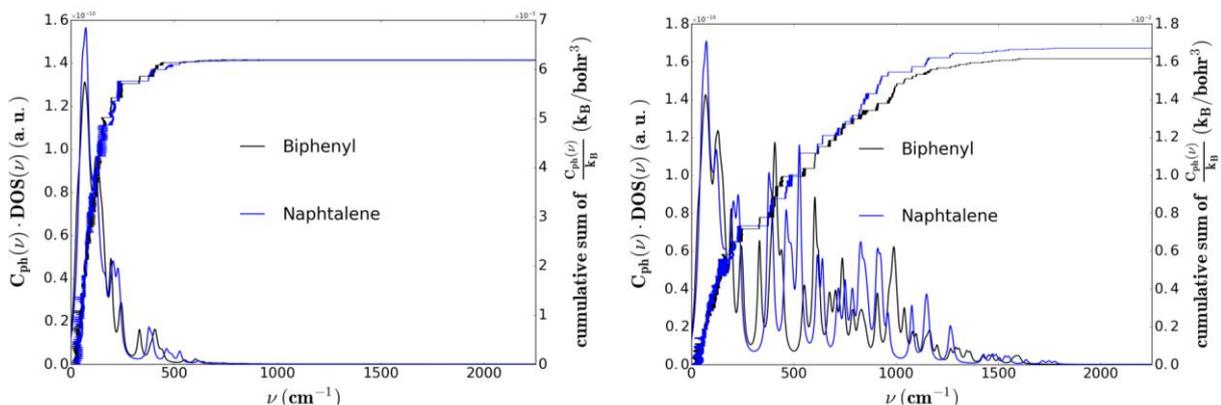


Abb. 14: Vergleich der modenabhängigen Beiträge zur Wärmekapazität bei 100 K (links) und bei 300 K (rechts). Die kumulativen Kurven stellen die Summen aller Beiträge bei kleineren Energien dar. Bei tiefen Temperaturen weisen die beiden Systeme (Biphenyl und Naphthalin) beinahe die gleichen Beiträge auf. Bei höheren Temperaturen werden in Naphthalen höherenergetische Moden etwas stärker populiert, was zu einer geringfügig höheren Wärmekapazität führt.

# Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

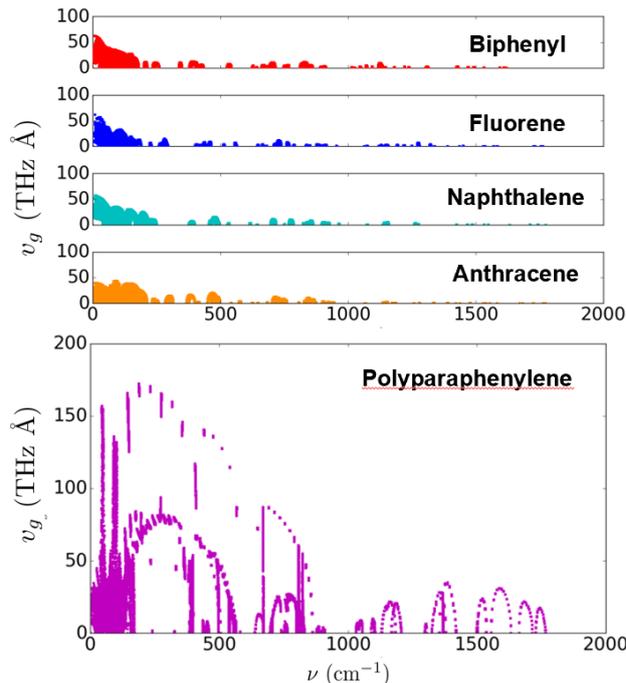


Abb. 15 Vergleich der modenaufgelösten Gruppengeschwindigkeiten der untersuchten Molekülkristalle.

Die Versteifung der Ringe im Naphthalin führt dazu, dass die Moden, die Relativbewegungen der Beiden Ringe enthalten im Naphthalin zu höheren Energien hin verschoben sind. Während das bei 100 K noch keine Auswirkung auf die Wärmekapazität des Molekülkristalls hat, führt es bei höheren Temperaturen (300 K) zu einer leicht gestiegenen Wärmekapazität in Naphthalin, weil höherenergetische Phononenmoden besetzt werden. Nun könnte man annehmen, dass dies zu geringeren mittleren Phononenlebensdauern führen könnte, was allerdings durch die unten beschriebenen Ergebnisse nicht bestätigt wird. Die niedrigere Wärmeleitfähigkeit in Naphthalin im Vergleich zu Biphenyl ist viel mehr die Folge niedrigerer mittlerer Phononengruppengeschwindigkeiten, wie eine detaillierte Analyse, der in Abb. 15 dargestellten Daten zeigt.

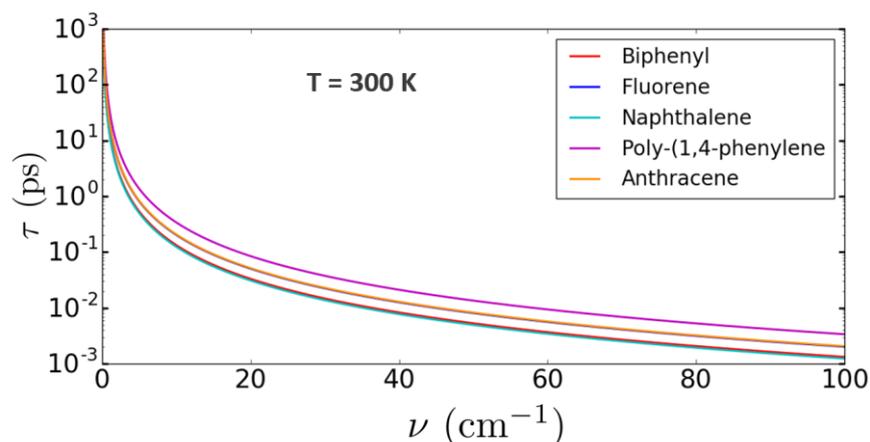


Abb. 16 Vergleich der Phononenlebensdauern der hier untersuchten Molekülkristalle.

Was die Phononenlebensdauern angeht, so finden wir für Poly(paraphenylene) die mit Abstand höchsten Werte (siehe Abb. 16), was auch die besonders hohe Wärmeleitfähigkeit

# Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

erklärt. Dazu kommen die besonders hohen Gruppengeschwindigkeiten in Kettenrichtung (Abb. 15), die eine Folge der besonders ausgeprägten Dispersion der Phononenbänder in diese Richtung sind. Dies ist wiederum auf das Vorhandensein kovalenter Bindungen zwischen allen Ringen entlang der Polymerkette zurückzuführen.

Die in Abb. 16 dargestellten Phononenlebensdauern wurden unter Verwendung eines vereinfachten Modells für die anharmonischen Kopplungen berechnet (siehe Abschnitt 3.4.1). Als (numerische allerdings außerordentlich aufwendige) Alternative lassen sie sich auch mittels anharmonischer Gitterdynamik berechnen indem man den kubischen Term in der Taylorreihenentwicklung der Entwicklung der Gesamtenergie in den Atomkoordinaten mit Hilfe dritter Ableitungen berechnet. Da es eine extrem hohe Zahl solcher Ableitungen gibt, wurden explizite Simulationen der anharmonischen Kopplungen im dritten Projektjahr allerdings nur für Biphenyl durchgeführt. Hier ist anzumerken, dass trotz des Einsatzes großer Ressourcen, selbst für Biphenyl noch keine vollständig konvergierten Ergebnisse erzielt werden konnten. Nichtsdestotrotz können erste Schlüsse bzgl. Der Genauigkeit der vereinfachten (auf Grüneisenparametern basierenden) Methodik gezogen werden. Die Auswirkungen auf die Wärmeleitfähigkeit von Biphenyl sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Insgesamt zeigt sich, dass sich die Größenordnung der Wärmeleitfähigkeit für beide Methoden gut korreliert, die Anisotropie des Transports unterscheidet sich aber. Dies erfordert weiterführende Untersuchungen, die in den unten genannten, geplanten Nachfolgeprojekten von THERMOLED durchgeführt werden sollen.

Tabelle 1 Vergleich der Diagonalkomponenten des Wärmeleitfähigkeitstensors für Biphenyl für verschiedene Methoden zur Bestimmung der anharmonischen Kopplungseffekte.

Method	$\kappa_{xx} / \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	$\kappa_{yy} / \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	$\kappa_{zz} / \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
Grüneisen Constants (Details siehe Anhang)	0,174	0,124	0,151
Third derivatives	0.088	0.279	0.116

### 3.3.2 Simulation des Wärmeübergangs über für die Bauelemente relevante Grenzflächen

Um die Wärmeübertragung in heterogenen Systemen zu untersuchen, wurde eine duale Strategie angewendet. Einerseits wurden die Eigenschaften so genannter „Metal-organische Netzwerke“ (MOFs) simuliert (siehe Abb. 17). Diese bestehen aus organischen Linkern und metallbasierten Knoten, was Aufschlüsse darüber erlaubt, wie sich Materialinhomogenitäten auf den Wärmetransport auswirken. Diese Simulationen wurden von Diplomanden durchgeführt, die aus Eigenmitteln finanziert wurden, haben aber dennoch eine unmittelbare Bedeutung für das THERMOLED Projekt, weshalb sie hier explizit erwähnt sind. Als

# Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

direkteren Ansatz haben wir außerdem ausgedehnte Grenzflächen zwischen kubisch-flächenzentrierten Metallen und organischen Monolagen untersucht (siehe Abb. 17).

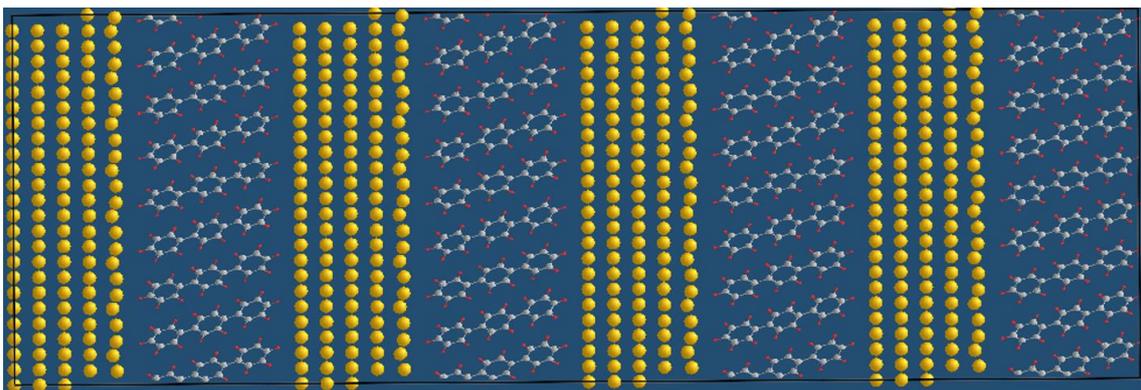
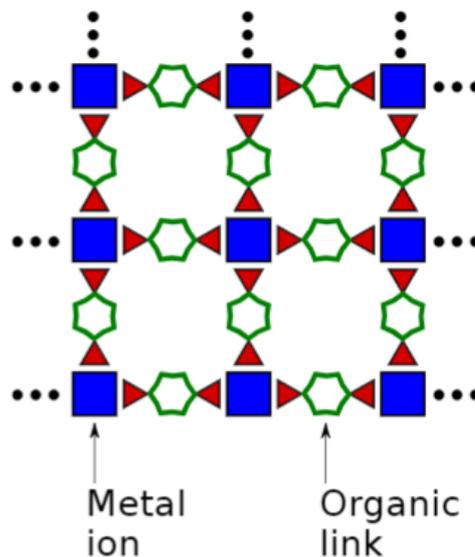


Abb. 17: Schematische Struktur Metall-organischer Netzwerke (oben) und Modellstrukturen zur Untersuchung des Wärmeübergangs an der Grenzfläche einer Metalloberfläche und einer organischen Monolage (unten)

Um die oben beschriebenen Probleme bei der Bestimmung der Phononenlebensdauern zu umgehen, wurden die Wärmeleitfähigkeiten der Hybridsysteme im Folgenden mittels Gleichgewichtsmoleküldynamik unter Ausnutzung der Green-Kubo Methode durchgeführt. Diese ist im Anhang kurz beschrieben.

## Strategie 1: MOFs

Ein großer Vorteil bei der Simulation von MOFs ist es, dass für diese besonders hochwertige Kraftfelder verfügbar sind,<sup>13</sup> die es trotz der Verwendung von klassischer Moleküldynamik erlaubt, sehr zuverlässige Ergebnisse zu erzielen. Ziel dieser Simulationen ist es wieder, Zusammenhänge zwischen der Struktur der MOFs und deren Wärmeleitungseigenschaften zu erkennen. Der Startpunkt der Simulationen ist IRMOF-1, der aus  $ZnO_4$  Klustern besteht, die mit dem in Abb. 18 dargestellten Liganden verbunden sind. Danach wurden die Länge der Linker und die Massen der Metallknoten systematisch variiert. Die insgesamt erzielte Übereinstimmung mit publizierten Daten für den Wärmeleitkoeffizienten des Materials ist

# Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

exzellent (siehe Abb. 18). Die Abbildung zeigt auch, dass die mit der Green-Kubo Methodik erhaltenen Daten gut mit denen aus Nichtgleichgewichtsmoleküldynamik korrelieren.

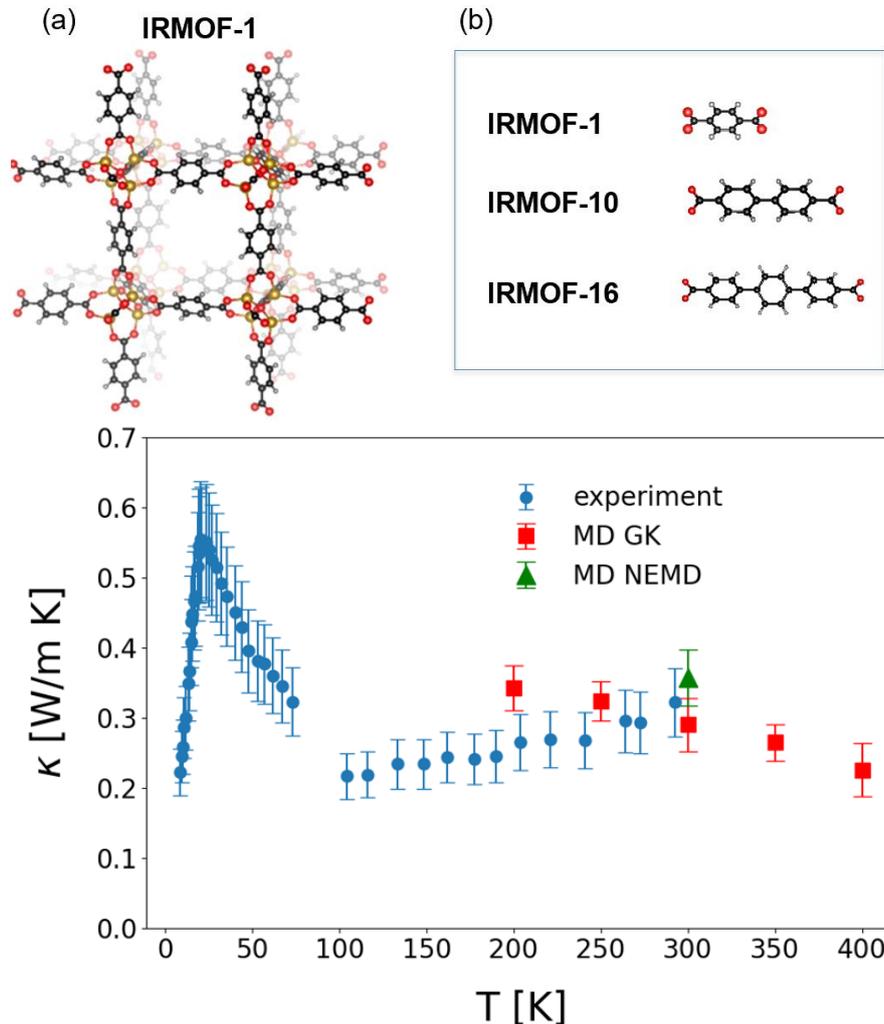


Abb. 18: Struktur von IRMOF-1 (a) und chemische Strukturen der getesteten Linker (b). Im rechten Graphen ist ein Vergleich zwischen gemessenen Wärmeleitkoeffizienten und den Green-Kubo (FK) und Nichtgleichgewichtsmoleküldynamik (NEMD) Simulationen dargestellt. Experimentelle Daten aus [14].

Ein systematischer Vergleich des Einflusses der Linkerlänge (Abb. 19) zeigt, dass die Wärmeleitung für längere Linker signifikant abnimmt. Dies lässt sich dadurch erklären, dass es in längeren Linkern mehr Phononenmoden gibt, wodurch die Phonon-Phonon Streuung zunimmt, was die Phononenlebensdauer reduziert. Zusätzlich führt eine größere Länge der Linker dazu, dass die Zahl der “Kanäle” pro Fläche, durch die Wärme transportiert werden kann, abnimmt. Welcher der Effekte dominiert, wird in Nachfolgeprojekten mittels Gitterdynamiksimulationen analysiert werden.

Eine Änderung der Massen der Linker oder der Knoten beeinflusst die Wärmeleitung insofern, als starke Massenunterschiede zwischen den Komponenten zu einer Lokalisierung der Schwingungsmoden führt, was die zugeordneten Gruppengeschwindigkeiten reduziert. Dies ist im rechten Graphen in Abb. 19, in dem zu sehen ist, wie eine Skalierung der Massen

# Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

der Metallatome in den Knoten die Wärmeleitfähigkeit verändert. Der von uns beobachtete Effekt ist dabei deutlich größer, als der von Han et al.<sup>15</sup> beschriebene, was wir darauf zurückführen, dass die Autoren dieser Publikationen die Massen aller Knotenatome erhöht haben, was allerdings die tatsächliche Situation nicht optimal abbildet.

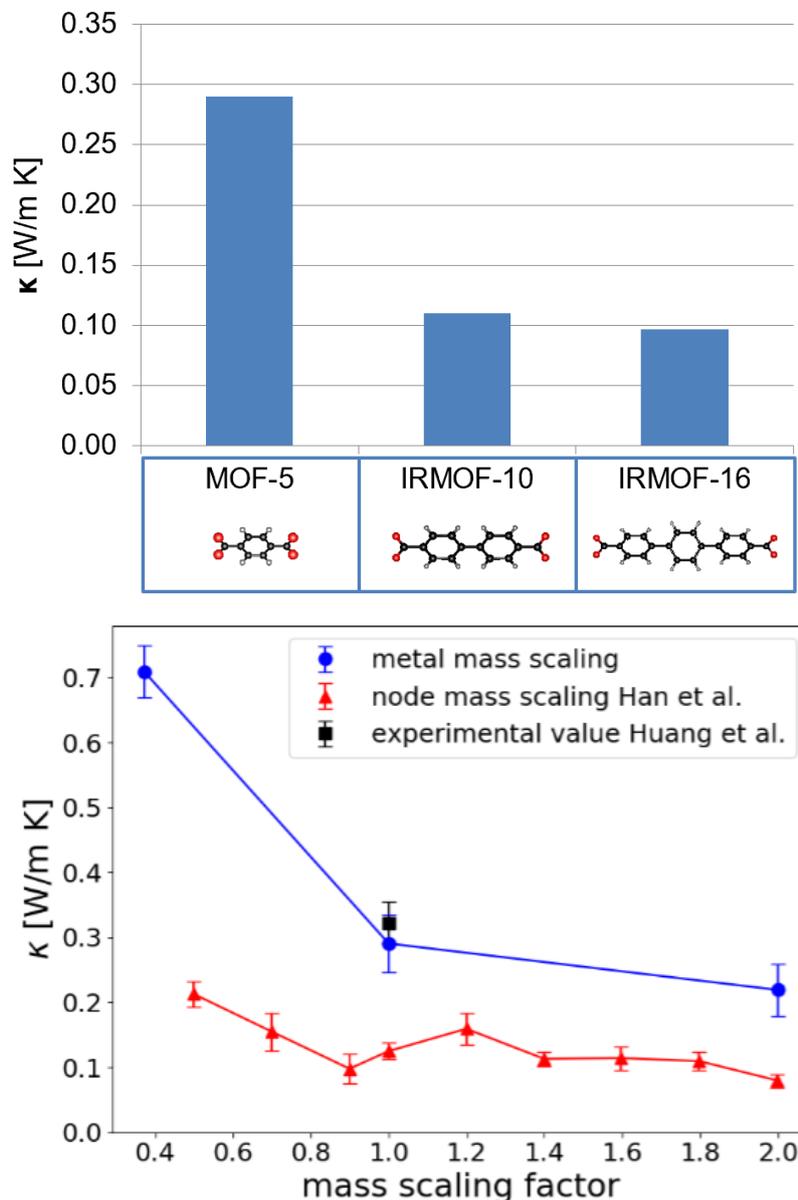


Abb 19: Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit der in Abb. 18 dargestellten Systeme von der der Linkerlänge (links), sowie von der Masse der Metallknoten (rechts).

## Strategie 2: Grenzflächen zwischen organischen Molekülen und FFC Metallen

Die zweite Klasse an Hybridsystemen, die im letzten Projektjahr behandelt wurde, besteht aus seiner Abfolge von Gruppen aus Metallagen (als Modell für die Elektrode) und dazwischen eingebetteten Moleküllagen (die den organischen Halbleiter darstellen) – siehe Abb. 17. Die Wechselwirkung zwischen den Subsystemen wird dabei durch van der Waals

Wechselwirkungen beschrieben, die in den Simulationen mit Hilfe eines von Heinz et al. entwickelten Kraftfeldes beschrieben wurden.<sup>16</sup> Insgesamt wurden drei verschiedene in kubisch flächenzentrierten Bravais Gittern kristallisierende Metalle mit stark unterschiedlichen atomaren Massen (Al:  $m = 26,98$  a.u.; Ag:  $m = 107,87$  a.u. und Au:  $m = 196,91$  a.u.) bei drei verschiedenen Temperaturen untersucht. Die für diese Situationen berechneten Wärmeleitkoeffizienten senkrecht zur Schichtstruktur (die ein direktes Maß für die Wärmeübergangskoeffizienten an den Grenzflächen sind) sind in Abb. 20 dargestellt. Dabei zeigt sich, dass der Wärmeleitkoeffizient deutlich mit der Masse der Metallatome (und damit mit dem „Mismatch“ zwischen Substrat und Adsorbat) abnimmt. Dieses Ergebnis korreliert ausgezeichnet mit den Beobachtungen für die MOFs, die im vorigen Abschnitt beschrieben sind. Was die Temperaturabhängigkeit von  $\kappa$  betrifft, so ist diese für ein Goldsubstrat besonders deutlich ausgeprägt, was wir tentativ darauf zurückführen, dass in dem System aufgrund der hohen atomaren Massen eine besonders ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Besetzung der Phononenmoden im Metall beobachtet wird.

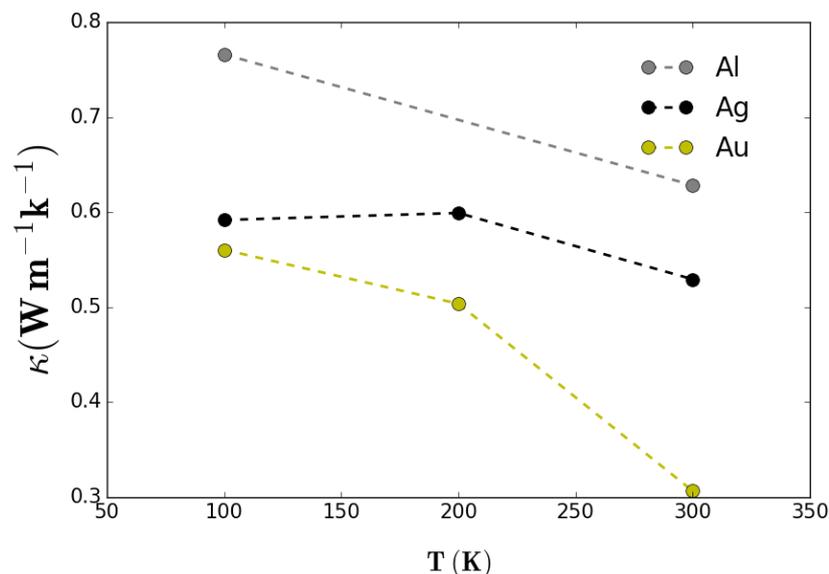


Abb. 20: Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von Grenzflächen zwischen Terphenyl und Metallsubstraten mit stark variierenden Atommassen (Details, siehe Text).

## 3.4 Methodische Entwicklungen im Rahmen des ThermOLED Projektes

### 3.4.1 Entwicklung einer Multiparameterplattform zur Erfassung der projektrelevanten Bauelementparameter

Für die Experimente musste sichergestellt werden, dass die experimentell erhobenen Parameter unabhängig von Variationen im Herstellungsprozess sind. Daher war es wichtig die zur Modellbildung relevanten Prozesse auf einem Substrat unterzubringen. Dazu wurde die am JR maximal prozessier-bare Substratgröße für organische Bauteile von 2x2 Zoll

# Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

ausgewählt und die Strukturen für die Einzelmessungen auf dem Substrat verteilt (siehe Abb. 21).

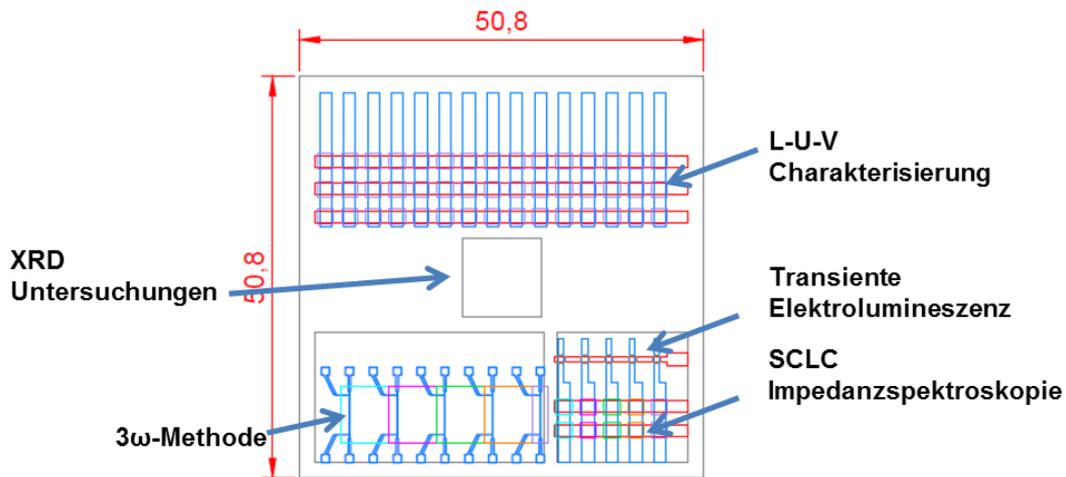


Abb. 21: Verteilung der verschiedenen Untersuchungsbereiche auf einem Substrat mit 2x2 Zoll Seitenlänge. Diese Bereiche, welche sich unter anderem durch verschiedene Schichtaufbauten unterscheiden, sind in Form von quadratischen/rechteckigen Rahmen hervorgehoben.

Neben dem Gesichtspunkt der gegenseitigen Beeinflussung der Messungen wurde des Weiteren Augenmerk auf die Fertigbarkeit gelegt. So mussten die einzelnen Messbereiche so aufgeteilt werden, dass die für bestimmte Messungen benötigten Variationen in den Schichtaufbauten realisiert werden können (Bereiche mit abweichender Schichtstruktur sind in Abb. 21 farblich hervorgehoben).

Zusätzlich wurde eine Messzelle entwickelt, mit welcher sich die Untersuchungen auch unter Hochvakuum durchführen lassen. Die Temperatur wird über ein Peltier-Element mit einer thermischen Leistung von 128 W und einer maximalen Temperaturdifferenz zwischen warmer- und kalter Seite von 74°C und einem speziellen PID-Temperaturcontroller (PR-59, Laird Technologies) eingestellt. Die fertige Messzelle sowie ein Querschnitt durch eine Konstruktionszeichnung sind in Abb. 22 dargestellt. Der Einbau der Substrate in die Messzelle erfolgt innerhalb der Glove-Box und die Kontaktierung erfolgt wie aus Abb. 22 zu erkennen ist durch die Verwendung von Kontaktstiften, welche auf einem Tefloneinsatz (PTFE) angebracht sind. Neben der Kontaktierung üben diese Stifte zusätzlich Druck auf das Substrat aus, um einen besseren thermischen Kontakt mit dem Peltier-Element zu gewährleisten.

Zur messtechnischen Erfassung der Daten wurde das Konzept einer modularen Software-Architektur verfolgt. Dazu wurde die Ansteuerung sämtlicher Messmethoden (mit Ausnahme transients Elektrolumineszenz) und der Temperaturregelung über einzelne Labview VIs implementiert und soweit wie möglich bereits vor Integration in die Messzelle qualifiziert. Alle VIs besitzen eine API mit welcher sie von einem Masterprogramm aufgerufen werden können. Die Steuerung und Leistungsversorgung des Peltier-Elementes erfolgt über den

# Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

PID-Temperaturcontroller, welcher ebenfalls über eine Labview VI angesprochen wird. Die Temperatur des Substrates wird über ein Thermoelement vom Typ PT1000, welches auf das Substrat gepresst wird, geregelt. Die Kühlung des Peltier-Elementes erfolgt über einen Radiallüfter, welcher ebenfalls über den PID Regler angesprochen wird. Im Zuge der Qualifizierung in der Messzelle wurde festgestellt, dass bei Untersuchungen unter Hochvakuum und selbst bei geringfügig erhöhten Temperaturen selbst bei einer für Vakuumbedingungen zertifizierten Wärmeleitpaste (Silver-Filled Paste EJAGPASTE50G, Kurt J. Lesker Company) ein heftiges Ausgasen der Wärmeleitpaste beobachtet wurde, welche zusätzlich massiv die Messergebnisse nachteilig beeinflussten. In weiterer Folge wurde deshalb von temperaturabhängigen Untersuchungen unter Vakuumbedingungen abgesehen.

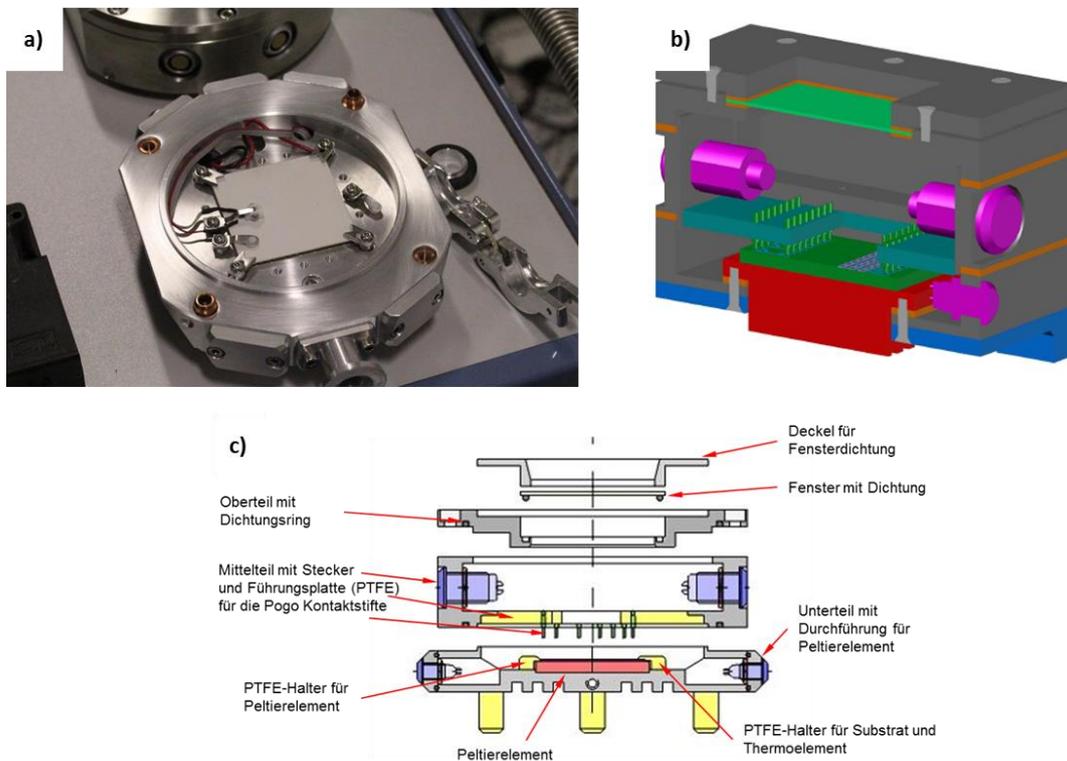


Abb. 22: Geöffnete Messzelle bestückt mit Peltier-Element (a) sowie 3D CAD Entwurf der Messzelle in einer Querschnittsdarstellung (b). Schema der Messzelle in einer Explosionsdarstellung (c).

## Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

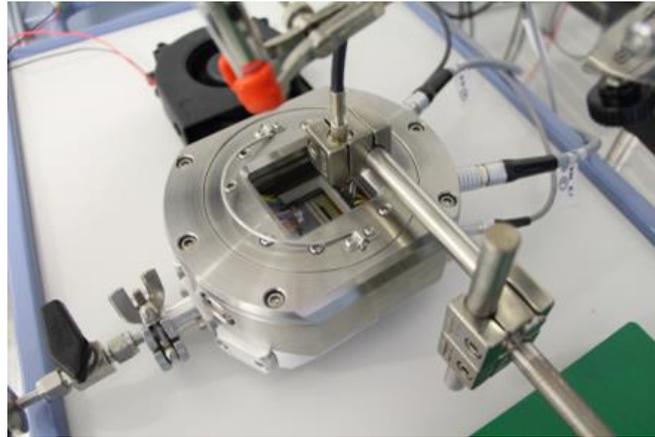


Abb. 23: Optische Messaufbau zur Bestimmung der Elektrolumineszenz

Zur Ermittlung der Elektrolumineszenz wird der dafür eingesetzte Spektrograph auf den verwendeten Wellenlängenbereich mittels einer Xenon-Lichtquelle kalibriert. Die Positionierung des Messkopfes, bestehend aus einer optischen Lichtfaser mit aufgesetzter Kollimator-Linse (siehe Abb. 23), erfolgt mittels eines Laser-Pointers, der auf die nächste Reihe der OLED-Bauelemente in der OLED-Matrix ausgerichtet wird, wodurch sich der Messkopf direkt oberhalb der des aktiven OLED-Bauelementes befindet. Trotz intensivster Bemühungen konnte dieser Messaufbau jedoch nicht zur Bestimmung der Strahldichte eingesetzt werden, weshalb in weiterer Folge in den Untersuchungen zusätzlich die Leuchtdichte durch ein Leuchtdichtemessgerät (LS-100, Konica Minolta) ermittelt wurde.

Leider erwies sich die ursprünglich antizipierte passive Matrixadressierung der einzelnen OLEDs als problematisch, da es zu signifikanten Cross-Talk Effekten kam. Da verschiedene Maßnahmen, wie die Erhöhung der Schichtdicken, die Änderung des Reinigungsverfahrens sowie der Verdampfungsstechnik zu keiner signifikanten Verbesserung der Situation führten, konnte dieses Problem einzig nur durch Abdecken der unteren (d.h. der zweiten und dritten) Bauelementreihen mit einem Klebeband gelöst werden. Bedauerlicherweise konnten durch diese Maßnahme die restlichen 30 OLED-Bauelemente der OLED-Matrix sowie die Sektion welche zur Bestimmung der transienten Photolumineszenz-Charakteristik nicht mehr mit dem Messaufbau adressiert werden, da dies eine Neuanfertigung der Aufdampfmasken und in einer weiteren Folge zu einer Neukonzipierung des gesamten Messaufbaues, verbunden mit einer massiven Kostenüberschreitung der im Projekt veranschlagten Plankosten, geführt hätte. Aus diesem Grunde wurden die Untersuchungen auf die OLED-Bauelemente der ersten Reihe der OLED-Matrix beschränkt sowie auf eine temperaturabhängige Charakterisierung der transienten Photolumineszenz innerhalb der Messplattform verzichtet. Die Realisierung der  $3\omega$ -Messung stellte im Zuge der Ausführung ebenfalls eine große Herausforderung dar. Obwohl die in den Zwischenberichten angesprochene Problematik (Stichwort Inselbildung der Elektroden, siehe Abb. 24) der aufgedampften metallischen Heizstege durch eine zwischen Si-Substrat und Heizsteg zusätzliche Schicht bestehend aus  $\text{MoO}_3$  gelöst werden konnte, war eine in der Projektplanungen nicht vorgesehene zusätzliche Verstärkerschaltung notwendig um eine korrekte Erfassung der Messsignale zu

# Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

gewährleisten. Trotz umfangreicher Bemühungen und unter Einbeziehung von technischem Fachpersonal konnte jedoch diese für den Erfolg dieser Messmethodik unbedingt notwendige Verstärkerschaltung nicht innerhalb des zeitlichen sowie kostentechnischen Projektrahmens realisiert werden. In Anbetracht des dominierenden Einflusses der Wärmeleitfähigkeit des Substrates auf die lokale Temperaturentwicklung des OLED-Bauteiles (siehe Abschnitt 3.2), sowie auch aufgrund der im Vergleich zur Substratdicke deutlich verringerte Schichtdicke der lichtemittierenden Schichten ist der Einfluss der Wärmeleitfähigkeit dieser Schichte auf die lokale Temperaturentwicklung aus praktischer Sicht als vernachlässigbar anzusehen.

Eine temperaturabhängige Veränderung der Transportprozesse in OLEDs lässt sich gut durch Untersuchungen mittels Impedanzspektroskopie darstellen. Dazu wurde für das vorhandene LCR-Meter ebenfalls eine Ansteuerung mittels Labview vorgesehen und entsprechend den Projektplanungen qualifiziert. Das Ergebnis aus einer Qualifizierungsuntersuchung ist in Abb. 25 dargestellt.

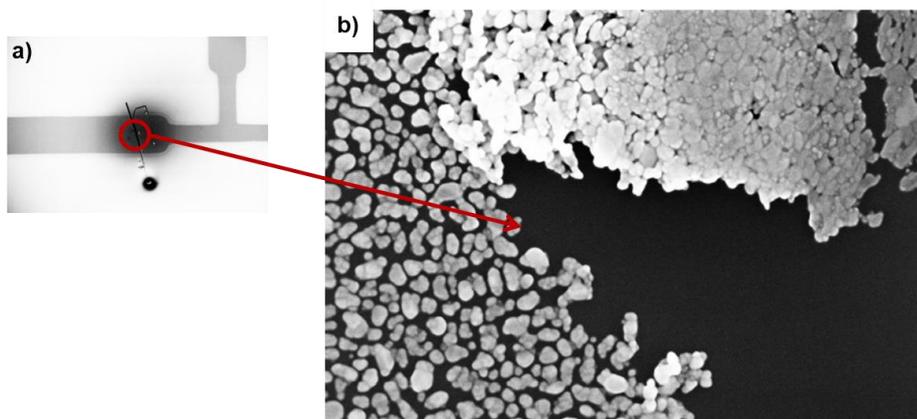


Abb. 24: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme eines in der  $3\omega$  Methode eingesetzten Heizsteiges (a). Die Inselbildung der Silberelektrode (d.h. des Heizsteiges) ist in der vergrößerten Darstellung, welche sich auf den in (a) hervorgehobenen Teilbereichs bezieht, deutlich zu erkennen.

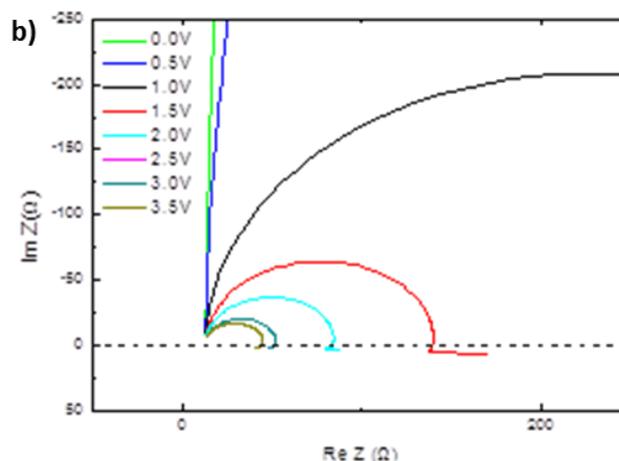


Abb. 25: Ergebnis einer impedanzspektroskopischen Untersuchung präsentiert in der sogenannten Cole-Cole Darstellung (siehe auch die in AP.4 vorgestellten Ergebnisse).

# Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Eine Qualifizierung der Messmethodik erfolgte auch für die transiente Elektrolumineszenz. Wie jedoch weiter oben beschrieben, konnte aufgrund des in der OLED-Matrix auftretenden „Cross-Talk“ Effektes diese Methodik bei den weiteren Untersuchungen nicht eingesetzt werden. Weiters wurde im Gegensatz zu den anderen Messungen für diese Untersuchungen keine spezielle VI realisiert, sondern musste manuell durchgeführt werden. Durch den semiautomatischen Aufbau stellte dies jedoch keine wesentliche Einschränkung dar (siehe schematischer Aufbau in Abb. 26). Bei Beginn der Messung sendet das angeschlossene Oszilloskop ein Triggersignal an den eingebundenen Pulsgenerator der in weiterer Folge einen Spannungspuls an das zu untersuchende Bauelement weitergibt, welcher das OLED- bzw. das Dioden-Bauelement für einen kurzen Zeitraum zum Leuchten bringt. Diese Lichtemission wird durch einen in den Messkreis ebenfalls eingebundenen Photomultiplier verstärkt und wiederum in ein Spannungssignal umgewandelt, welches durch das Oszilloskop erfasst und gespeichert wird. Die zeitliche Abhängigkeit der abfallenden Flanke des lichtinduzierten Spannungssignales dient zur Untersuchung von den in der zu untersuchenden Materialprobe auftretenden Rekombinationsprozessen.

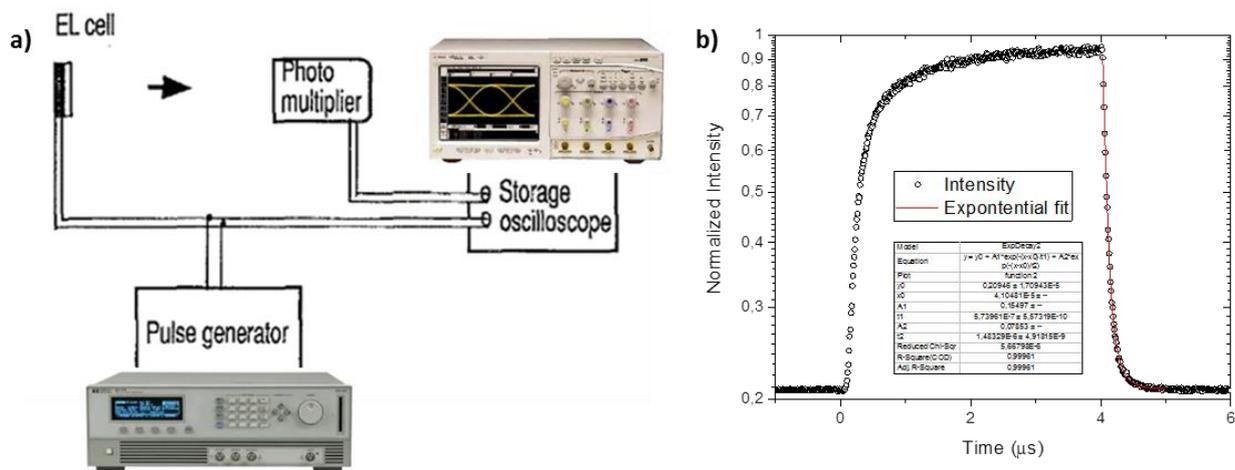


Abb. 26: Schematische Darstellung des Messaufbaues zur Bestimmung der transienten Elektrolumineszenz (a). Durchgeführte Qualifizierungsmessung an einem Referenzsystem (b).

## 3.4.2 Entwicklung eines integrierten Bauelements simulationscodes

Im Rahmen des Projekts wurde das Basismodul für die Transportsimulationen in organischen Mehrschichtleuchtdioden erstellt. Mittels diesen Simulationscodes, erstellt in FORTRAN, kann der OLED Betrieb aufgrund des gekoppelten elektrischen und Wärmetransports vorhergesagt und analysiert werden. Diese Simulationen liefern neben Strom-Spannungskurven auch die maximale Temperatur in der OLED für eine gegebene Umgebungstemperatur. Die optimale Formulierung der Modellausdrücke für elektrische Ströme über Grenzflächen wurde dabei in enger Zusammenarbeit mit den in Abschnitt 3.1 beschriebenen Experimenten abgestimmt. Des Weiteren wurde ein Zusatzsimulationsmodul mit einer dünnschichtoptischen Modellierung implementiert, mit dessen Hilfe auch die

# Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische  
Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Luminanz der OLED aufgrund der im Basismodul berechneten Lichtgeneration bestimmt werden kann.

**Basismodul:** Im Detail wurde dazu zunächst eine Übersicht an Bestimmungsgleichungen zusammengestellt, die für eine konzise und ganzheitliche Betrachtung des temperaturabhängigen LED Betriebes notwendig sind. Ziel dabei war es, zunächst möglichst viele Effekte zu berücksichtigen, um deren Einfluss auf die Bauelementtemperatur ermitteln zu können. Die wichtigsten Effekte hängen von der Konzentration der Ladungsträger, der elektrischen Feldstärke und der Temperatur ab. Diese drei Größen werden in der Simulation lokal aufgelöst, d.h. in Abhängigkeit von der Position im Bauelement bestimmt. Für eine gegebene Betriebsspannung lässt sich daraus die Stromdichteverteilung und der Strom berechnen.

Modellaspekte: Konkret wurden folgende Modellgleichungen berücksichtigt

(i) Kontinuitätsgleichungen für Temperatur,  $T$ , Elektronen-,  $n$ , und Löcherkonzentration,  $p$ :

$$\frac{\partial [T|p|n]}{\partial t} - \text{div} \vec{J}_{[T|p|n]} = S_{[T|n|p]},$$

Dabei stellen  $J_T$  den Wärmestrom und  $J_p$  bzw.  $J_n$  den elektrischen Strom dar. Quellen für Wärme (Ladungen) sind in Generationstermen  $S_T$  ( $S_n$ ,  $S_p$ ) berücksichtigt und beinhalten die Kopplung zwischen Ladungs- und Wärmetransport, in der folgenden Tabelle zusammengefasst sind.

(ii) Poissongleichung zur Berechnung lokaler elektrischer Felder,

$$\text{grad}(\text{div}(\varphi)) = \frac{q(p-n)}{\epsilon_r \epsilon_0},$$

mit elektrostatischem Potential  $\varphi$ .

Die folgende Tabelle zeigt, welcher Effekt in welcher der obigen Gleichungen berücksichtigt wird:

<b>Effekt</b>	<b>berücksichtigt in Gleichung</b>
Generation/Rekombination von Ladungsträgern	über $S_{p,n}$ in Kontinuitätsgleichung für Elektronen- und Lochkonzentrationen
Stromdichte durch elektr. Feld unter Berücksichtigung von temperatur-, feld-, und ladungsträgerkonzentrationsabhängiger Mobilitäten	Stromdichtegleichung für Elektronen und Löcher
Stromdichte durch Diffusion von Ladungsträgern	Stromdichtegleichung für Elektronen und Löcher
Konvektion von Ladungen durch lokale Temperaturunterschiede	Stromdichtegleichung für Elektronen und Löcher.
Wärmegeneration durch Rekombination	über $S_T$ in Kontinuitätsgleichung für Temperatur.
Wärmegeneration durch Jouleerwärmung	über $S_T$ in Kontinuitätsgleichung für Temperatur
Wärmegeneration durch Thomsonerwärmung	über $S_T$ in Kontinuitätsgleichung für Temperatur.

# Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Peltier- und Seebeckeffekt wurden dabei in kombinierter Form durch Thomson-Erwärmung und resultierender Ladungskonvektion berücksichtigt.

## Implementierungsaspekte:

Das oben beschriebene Gleichungssystem muss nun auf einem der OLED Geometrie angepassten Gitter diskretisiert werden. Eine entscheidende Einsicht aus dieser Form des Gleichungssystems ist, dass die derart zusammengestellte Wärmeausbreitungsgleichung auf dem gleichen Gitter wie die Ladungstransportgleichungen gelöst werden muss. Der ursprüngliche geplante Schritt, die Wärmeausbreitung zunächst als homogen in der Schicht verlaufend anzunehmen (Transfer-Matrix-Methode) wurde verworfen, da die Wärmeentwicklung innerhalb der Schichten stark variieren kann.

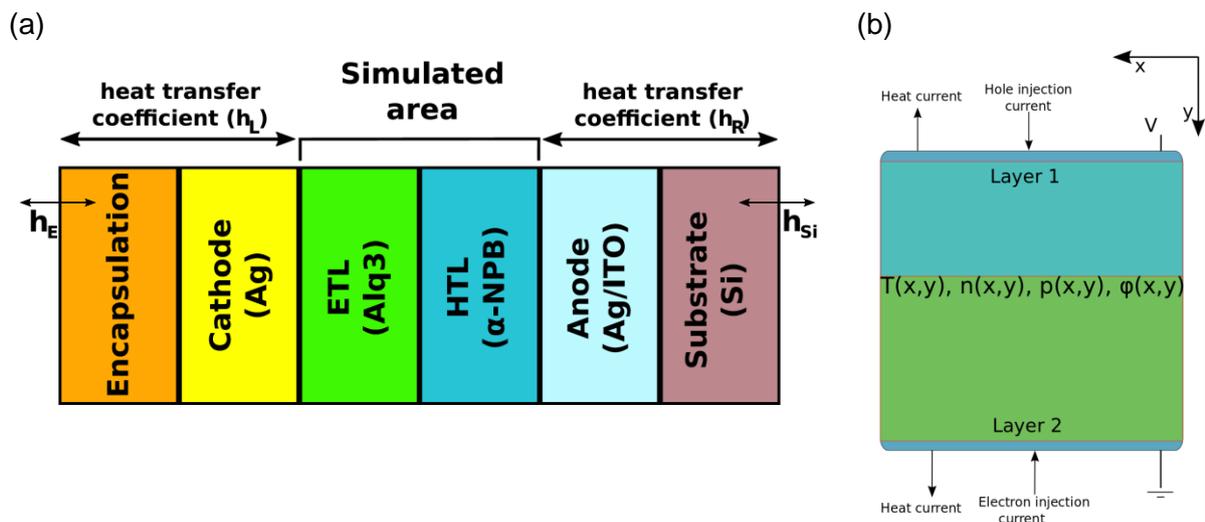


Abb. 27: Repräsentativer Bauelementquerschnitt zur Festlegung der (a) Schichtfolge und, vergrößert dargestellt der (b) Geometrie und Randbedingungen für die Simulation des gekoppelten Ladungs- und Wärmetransports.

Der in Abb. 27 dargestellte Bauelementquerschnitt wurde für die Festlegung der Randbedingungen zweidimensionaler Simulationen benutzt. Parallel zu den Elektroden (entlang der x-Achse) wird der Querschnitt periodisch fortgesetzt. Während die Diskretisierung gemäß Planung zunächst Gitter für 2D Bauelementsquerschnitte betraf, wurde die Implementierung rasch auf eine vollständige Diskretisierung der 3D Geometrie umgestellt, um so prototypische Inhomogenitäten in Stromdichte- und Temperaturverteilung vollständig berücksichtigen zu können.

An den Grenzflächen senkrecht zu den Elektroden (y-Achse) wird gleichungsabhängig folgendes festgelegt: Die angelegte Spannung  $V$  wird durch ein elektrostatisches Potential  $V$  am Top-Kontakt und  $0$  am Bottom-Kontakt definiert (Poisson-Gleichung). Die Ladungsinjektion an den Elektroden wird gemäß Davids et al. behandelt.<sup>17</sup> In der darauf basierenden Formulierung der Injektionsströme wurde ein Fehler festgestellt, der im Simulationscode korrigiert wurde. Dem Transfer von Ladungen zwischen den organischen Schichten wird durch zwei Aspekte Rechnung getragen: Zum einen wird explizit der Grad der

## Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische  
Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Unordnung in den organischen Schichten gemäß A. Liemant berücksichtigt.<sup>18</sup> Zum anderen wird der Strom über den Heteroübergang analog zu einem thermischen Injektionsstrom über eine Potentialbarriere an der Grenzfläche behandelt.<sup>19</sup> Für den Wärmeaustausch zwischen Elektroden und der Bauelementumgebung wurde angenommen, dass der Wärmefluss proportional zum Temperaturunterschied zwischen Elektrode und Umgebung ist (Newtonmodell). Die dabei auftretende Proportionalitätskonstante,  $h$ , entspricht dem Wärmeübergangskoeffizient und lässt sich als "Kühlungskonstante" auffassen.

Die durch Testsimulationen vorhergesagten Kenngrößen waren im Rahmen der gewählten Parameter widerspruchsfrei und bezüglich Temperatur, Feld- und Ladungskonzentrationsabhängigkeit interpretierbar. Weitere Details zu diesen Konsistenztests befinden sich im Bericht des 1. Projektjahres.

### Aspekte der Codeoptimierung des Basismoduls:

Für jede Simulation aufbauend auf der ersten Implementierung musste eine Rechenzeit von mehreren Tagen in Kauf genommen werden. Diese Rechenzeit hätte eine systematische Variation der Betriebs- und Bauelementparameter verhindert. Allein die Rechenzeit für eine Parameterstudie, bei der ein Parameter 10 verschiedene Werte annehmen kann, hätte eine Gesamtrechenzeit von  $100 \cdot [1 \text{ Simulationszeit von mehreren Tagen}]$  beansprucht. Wir haben den Simulationscode mithilfe der Open MPI Software für FORTRAN derart effizient parallelisiert, dass die Simulationszeit um einen der Zahl der Einzelprozesse entsprechenden Faktor verkürzt wurde. Diese Parallelisierung ist im Detail im Bericht für Projektjahr 2 enthalten.

Des Weiteren wurde das Basismodul um ein Backupsystem erweitert, welches den Iterationsschritt sichert. So gesicherte Iterationsfortschritte können nun als Startpunkt für weitere, parallelisierte Simulationen genutzt werden. Dies wird besonders wichtig für das akkurate Abtasten des sehr engen Spannungsbereiches, in welchem der Strom beginnt stark d.h., superexponentiell mit Betriebsspannung zu steigen und schließlich gar divergiert. Jenseits dieses Übergangsbereichs staut sich erzeugte Wärme dank unzureichender Ausleitung in der OLED und verhindert damit die Ausbildung eines Gleichgewichts. Die OLED zeigt dann einen „thermal runaway“. Durch geschickte Wahl des Startpunktes und durch die Reduktion des Zeitschrittes kann der Spannungsbereich mit superexponentiell anwachsendem Strom bis unmittelbar zur Divergenz simuliert werden. Dieser Teil der Strom-Spannungskurven stellte sich als essentiell heraus, um die Simulation mit experimentellen Befunden zu verifizieren.

Darüberhinausgehend wurde eine Softwareinfrastruktur erstellt, welche es ermöglicht, automatisch die Resultate mehrere Simulationen auszuwerten. Da jede Simulation den Strom für eine angelegte Spannung liefert, ist bereits das Berechnen einer Kennlinie mit bis zu 100 Simulationen verbunden. Die erstellte Postprocessing Software extrahiert die Ergebnisse der Einzelsimulationen und beschleunigt die Auswertung von Größen, die auf der

# Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Basis der in der Simulation berechneten Parameter erst ermittelt werden müssen. Die Software basiert auf Python, insbesondere der num.py und MatPlotLib libraries.

## Analytische Behandlung des Wärmetransport außerhalb der elektrischen Kontakte:

Die Temperaturverteilung in eindimensionalen Schichtsystemen wird zudem als analytische Lösung der Wärmeleitungsgleichung in Abhängigkeit des Wärmegenerationsprofils zur Verfügung gestellt. Dies bietet den Vorteil, die Temperaturverteilung in den elektrisch passiven Schichten zu gewinnen können, ohne die elektrisch passiven Teile der OLED aufwendig numerisch simulieren zu müssen.

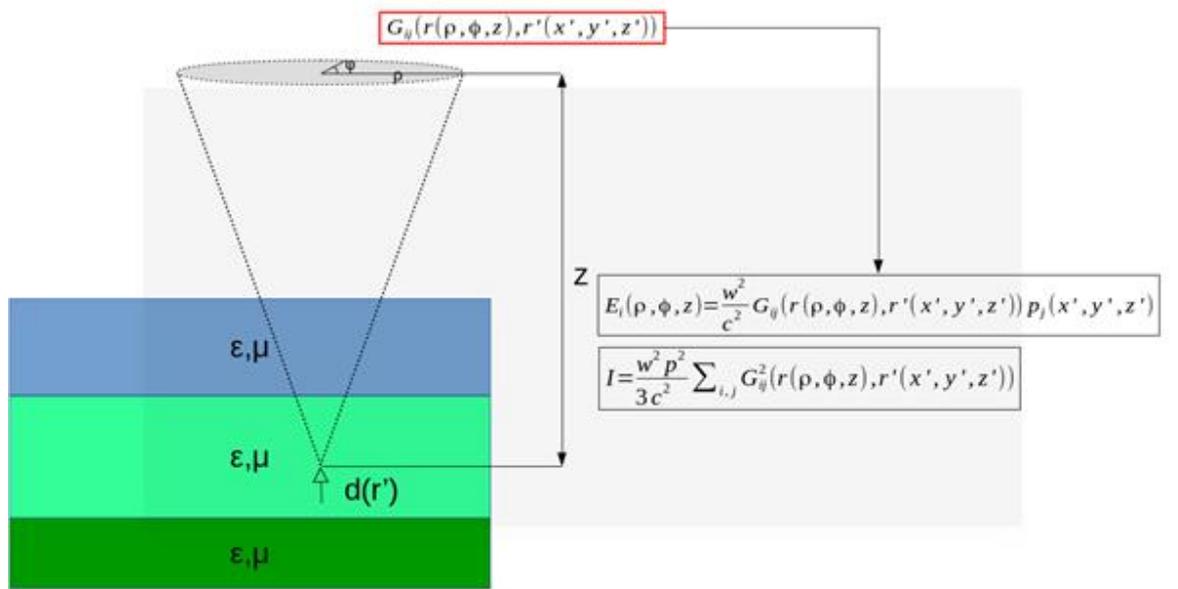


Abb. 28: Illustration für die Green-Tensor-Relation zwischen lokalem elektrischen Feld  $E$ , den Intensitäten  $I$  und den emittierenden Dipol in einem stratifiziertem Medium. Die Symbole  $\epsilon$  und  $\mu$  bezeichnen elektrische und magnetische Permittivität der Schichten.

## Optisches Modul:

Zum Vergleich mit den experimentellen Daten wurde ein weiteres Simulationsmodul erstellt, mit dessen Hilfe der Einfluss der Schichtfolgen und Schichtdicken auf die Lichtauskopplung und damit auf die Luminanz berücksichtigt werden kann. Zunächst sollten diese optischen Dünnschichtsimulationen mittels frei verfügbarer Softwarepackages durchgeführt werden. Die Mehrzahl solcher Programme basieren auf der FDTD (finite difference time domain) Methode, mit dem Programm *Meep* als vielversprechendste Anwendung. Ausführliche Tests zeigten jedoch nicht reproduzierbare und unphysikalische Vorhersagen für OLED-relevante Testgeometrien. Da wir die Ursache dieses Versagens nicht identifizieren konnten, mussten die Simulationen eigens implementiert werden. Unsere Implementierung basiert auf der Methode von M. Paulus et al.<sup>20</sup> Diese Methode ermittelt die analytische Lösung für den Greenschen Tensor, welcher die Ausbreitung von Lichtwellen ausgehend von oszillierenden Dipolen beschreibt. Der schematische Zusammenhang zwischen der Position eines Dipols

als Lichtquelle und der resultierenden Lichtintensität an einem Beobachtungspunkt ist in Abb. 28 dargestellt.

Dabei spielt der Greensche Tensor eine sehr illustrative Rolle, da er den elektrischen Feldvektor an einem Ort mit der Position des Dipols in Verbindung setzt. Die mittlere Intensität des emittierten Lichtes an einem Beobachtungspunkt wird durch die Mittelung des Quadrates der elektrischen Feldstärke, welche durch Überlagerung aller Dipole entsteht, berechnet. Diese Berechnung ist numerisch anspruchsvoll, da eine große Anzahl von Integralen über stark oszillierende komplexwertige Funktionen in der komplexen Ebene ausgewertet muss. Dies ist analytisch nicht möglich. Die numerische Auswertung der Lichtintensität wurde mit dem Package QUADPACK<sup>21</sup> für FORTRAN durchgeführt. Eine detaillierte Beschreibung und Implementation ist im Bericht zum Projektjahr 2 enthalten.

### **3.4.3 Etablierung eines Simulationsprotokolls für die atomistische Simulation der Wärmeleitung in projektrelevanten Materialsystemen.**

Da Wärmeleitung in organischen Halbleitern phononisch geschieht und die niederenergetischen Phononen in diesen Materialien inter-molekulare Schwingungen entsprechen, die durch van der Waals Wechselwirkungen determiniert sind, stellte es ein grundsätzliches Problem dar, dass in den typischerweise verwendeten semilokalen Dichtefunktionalen eine zuverlässige Beschreibung dieser Wechselwirkungen nicht vorkommt. Dementsprechend wurden umfassende Tests durchgeführt, um festzustellen, welche in der Literatur beschriebenen a posteriori Korrekturen am besten geeignet sind, um dieses Manko zu umgehen. Van der Waals Wechselwirkungen sind insbesondere entscheidend, um die Schwingungseigenschaften im niederenergetischen Bereich (bis  $100\text{ cm}^{-1}$ ) zuverlässig zu beschreiben. Letztere wiederum determinieren die Eigenschaften der für den Wärmetransport relevanten Phononen.

Die getesteten a posteriori Korrekturen umfassten insbesondere die paarweise vdW Korrektur von Grimme (D2),<sup>22</sup> die verbesserte paarweise Methode von Tkatchenko und Scheffler (TS)<sup>23</sup> und die Vielteilchendispersionsmethodik von Tkatchenko (MBD@rsSCS).<sup>24</sup> Die mit Abstand beste Übereinstimmung mit von Kooperationspartnern an der Universität Bologna durchgeführten Ramanstreuexperimenten zur Untersuchung von Phononen am  $\Gamma$  Punkt der ersten Brillouinschen Zone wurde dabei für die MBD@rsSCS Methodik erzielt.<sup>25,26</sup> Die MBD@rsSCS Methode ist aber nicht nur sehr rechenintensiv,<sup>27</sup> sie ergibt abseits des  $\Gamma$  Punkts auch negative Frequenzen, weshalb sie zur Simulation von Wärmeleitungsprozessen nicht einsetzbar ist. Deshalb wurden weitere Korrekturen getestet<sup>28</sup> und mit dem D3-BJ Zugang<sup>29</sup> eine ideale Lösung gefunden. Letzteres ist die Erkenntnis aus umfassenden Tests an einer Mehrzahl der Systeme (und Polymorphen) an denen Ramanmessungen im niederenergetischen Bereich (bis  $100\text{ cm}^{-1}$ ) in der Literatur beschrieben sind (siehe Abb. 29). Eine weit umfassendere Darstellung der Tests ist in Ref. [30] zu finden.

# Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Abschließend wurden zusätzlich Tests durchgeführt, um herauszufinden, inwieweit die verwendete van der Waals Korrektur die simulierten Gleichgewichtsgitterkonstanten der untersuchten Materialien beeinflussen (siehe Tabelle 2). Die beste Übereinstimmung mit Experimenten konnte hier für die im Rahmen der MBD@rsSCS und der TS Methodik, dicht gefolgt von D3-BJ, erzielt werden. Der Einfluss der unterschiedlichen Gleichgewichtsgeometrien auf die Schwingungseigenschaften ist in [30] beschrieben.

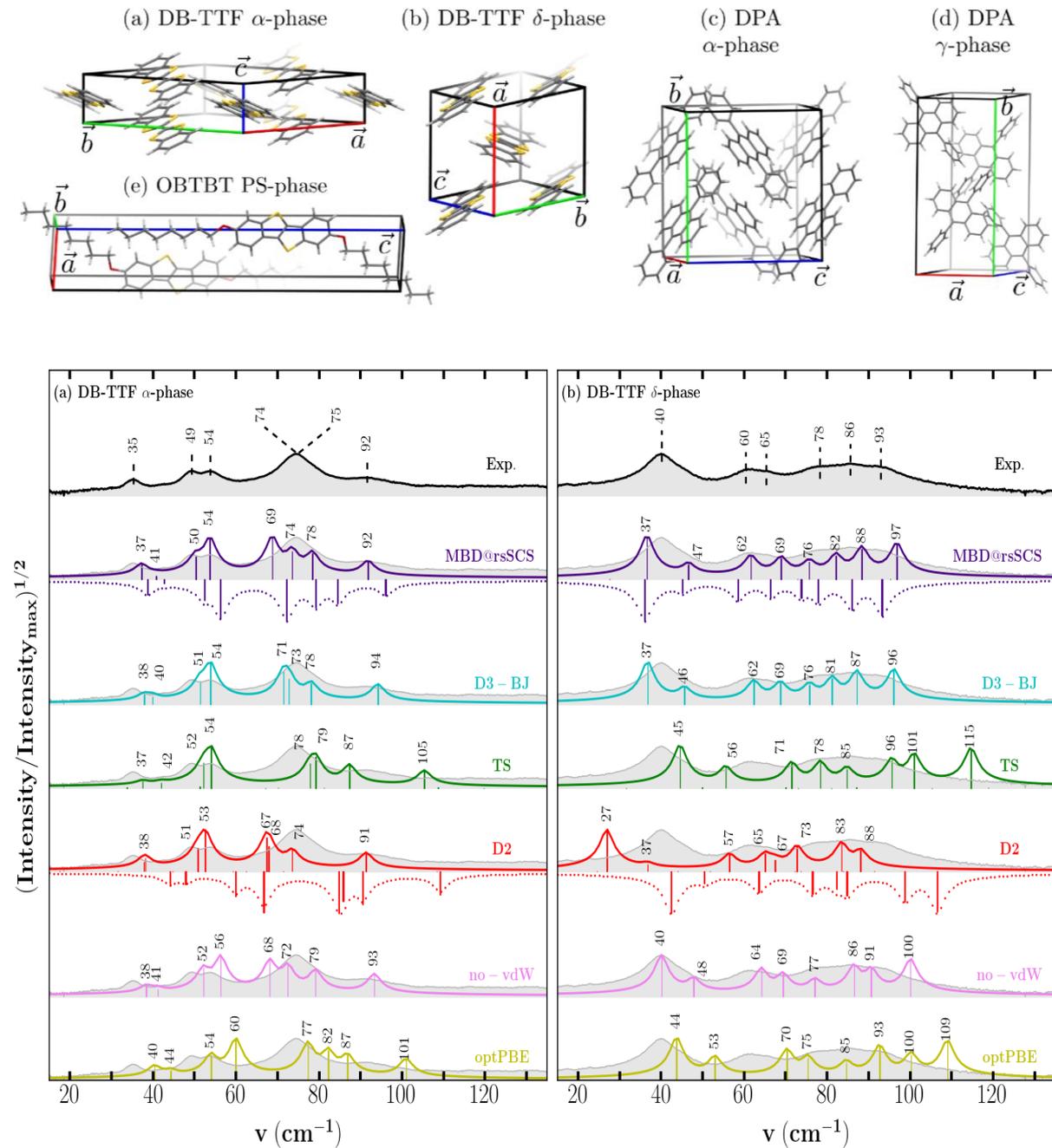


Abb 29: oben: Einheitszellen der Systeme, deren niederenergetische Schwingungseigenschaften im Rahmen des Projekts untersucht wurden (a und b-polymorph von DB-TTF (a) und (b), a und g Polymorph von DPA, PS polymorph von OBTBT. Unten: Vergleich von mit verschiedenen Methoden (siehe Haupttext) berechneten Spektren mit den Ergebnissen von Ramanstreuexperimenten für ausgewählte Systeme. Eine umfassendere Darstellung aller Daten und eine Diskussion von Schwingungseigenmoden etc. ist in [Fehler! Textmarke nicht definiert.] zu finden.)

# Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Tabelle 2: Vergleich der gemessenen und gerechneten Gleichgewichtsvolumina für die in Abb 29 dargestellten Molekülkristalle (aus [30]).

		T (K)	volume (Å <sup>3</sup> )	RMSD (Å)
PS OBTBT triclinic	EXP <sup>52,53</sup>	123	1324.76(13)	
	MBD@rsSCS		1296.12(-2.2)	0.11
	D3-BJ		1299.59(-1.9)	0.08
	TS		1286.34(-2.9)	0.15
	D2		1208.95(-8.7)	0.23
$\alpha$ DB-TTF monoclinic	EXP <sup>48</sup>	300	634.57	
	MBD@rsSCS		625.77(-1.4)	0.11
	D3-BJ		605.25(-4.6)	0.13
	TS		619.78(-2.3)	0.10
	D2		598.52(-5.7)	0.14
$\delta$ DB-TTF triclinic	EXP <sup>49</sup>	93.1	628.42(5)	
	MBD@rsSCS		638.90(1.7)	0.10
	D3-BJ		616.78(-1.9)	0.07
	TS		631.07(0.4)	0.07
	D2		607.97(-3.3)	0.10
$\alpha$ DPA monoclinic	EXP <sup>51</sup>	293	1774.45	
	MBD@rsSCS		1705.01(-3.9)	0.11
	D3-BJ		1692.59(-4.6)	0.12
	TS		1697.07(-4.4)	0.11
	D2		1614.94(-9.0)	0.22
$\gamma$ DPA monoclinic	EXP <sup>50</sup>	300	1818.83(7)	
	MBD@rsSCS		1732.85(-4.7)	0.12
	D3-BJ		1715.21(-5.7)	0.19
	TS		1700.08(-6.5)	0.21
	D2		1635.26(-10.1)	0.36

Ein kurzer Überblick über die eingesetzten Methoden zur atomistischen Simulation der Wärmeleitung kann im Anhang gefunden werden. Die Vor- und Nachteile der Methoden sind im Rahmen der Simulationsergebnisse in Abschnitt 3.3 beschrieben.

## 4 Ergebnisse und Schlussfolgerungen

In diesem Abschnitt werden die zentralen Schlussfolgerungen und Ergebnisse, die in Abschnitt 3 im Detail beschrieben sind noch einmal zentral zusammengefasst.

Wichtigste Erkenntnisse aus den durchgeführten Experimenten:

- Ein Anstieg der Umgebungstemperatur einer organischen LED führt aufgrund der temperaturaktivierten Transportprozesse zu Erhöhung der Leuchtdichte.
- Gleichzeitig steigen die im Bauelement beobachteten Stromdichten.
- Da letzterer Effekt allerdings überwiegt, führt eine Steigerung der Umgebungstemperaturen von mehr als 10°C zu einem deutlichen Einbruch der

## Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische  
Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Stromeffizienz des Bauelements. Damit sinkt das Verhältnis zwischen der abgestrahlten Lichtleistung und der eingebrachten elektrischen Leistung.

- Dieses Verhalten ist auf einen vergrößerten Anteil der nicht-strahlenden Rekombinationsprozesse zurückzuführen, welche wiederum zu einem erhöhten Temperatureintrag im OLED Bauteil beitragen.
- Diese Einschätzung wird durch die Messung der Temperaturabhängigkeit der Photolumineszenz-Quantenausbeute der verwendeten Materialien bestätigt.

Wichtigste Erkenntnisse aus den durchgeführten Bauelementsimulationen:

- Die thermische Leitfähigkeit all jener organischen Schichten, in welchen dank elektrischem Transport und Ladungsrekombination Wärme entsteht, haben praktisch keinen Einfluss auf die OLED Temperatur. Dies ist eine Folge der geringen Dicke dieser Schichten.
- Entscheidend sind die Wärmeübertragungskoeffizienten zu Substrat und Einkapselungsschicht und die die Wärmeauskopplung über selbige.
- Während Wärme ausschließlich in elektrisch aktiven Schichten innerhalb generiert wird, wird die Effizienz der Wärmeübertragung an die Umgebung durch die Schichten außerhalb der Kontakte, d.h., durch Substrat- und Kapselungsschichten bestimmt.
- Damit können die elektrischen und thermischen Eigenschaften der Bauelements getrennt voneinander in verschiedenen Schichten optimiert werden.
- Bei zu hoher Spannung steigen sowohl Temperatur als auch Stromstärke rasant in einem sehr engen Spannungsbereich. Dies ist die Signatur der Selbsterwärmung als Folge der thermischen Aktivierung des Ladungstransports., die zu einer Zerstörung des Bauelements führen kann. Die kritische Spannung, ab der Selbsterwärmung beginnt, kann durch größere Wärmeübertragungskoeffizienten (d.h., bessere Kühlung) erhöht werden.

Wichtigste Erkenntnisse aus den durchgeführten Simulationen zu den

Wärmeleitungseigenschaften organischer Halbleiter:

- Wärmetransport in organischen Halbleitern wird durch niederenergetische Phononen getragen, deren Eigenschaften durch die van der Waals Wechselwirkungen zwischen den Molekülen bestimmt sind. Diese lassen sich (wie umfangreiche Tests im Rahmen des Projekts zeigen) am besten durch die D3-BJ Methode von Grimme beschreiben.
- Die Wärmeleitung in organischen Halbleitern ist hochgradig anisotrop. Diese Anisotropie korreliert mit der Anisotropie der Moleküle aus denen die Halbleiterkristalle aufgebaut sind. Eine „Verlängerung“ des Moleküls (z. B. von Naphthalin auf Anthracen) wirkt sich positiv auf die Wärmeleitfähigkeit aus.
- Die Wärmeleitung entlang konjugierter Polymerketten ist um Größenordnungen höher als innerhalb von Molekülkristallen.
- Die Wärmeleitfähigkeit ist in den untersuchten flexiblen Systemen (Biphenyl und PPP) deutlich höher als in den aus steifen Molekülen aufgebauten Kristallen.

- Wärmetransport in heterogenen Systemen und an Grenzflächen wird insbesondere dann behindert, wenn das aufeinandertreffende schwingungsfähige System signifikant unterschiedliche Massen haben.

## 5 Ausblick und Empfehlungen

Empfehlung: Die im Rahmen des ThermOLED Projekts durchgeführten Untersuchungen zeigen klar, dass trotz der Dominanz temperaturaktivierter Prozesse in organischen Halbleitern, die besten Effizienzen organischer Leuchtdioden bei möglichst tiefen Temperaturen erzielt werden können. Um diese zu erreichen ist es entscheidend, die Wärmeauskopplung aus dem Bauelement zu maximieren, was beispielsweise durch gut wärmeleitfähige Substrate erreicht werden kann. Die Wärmeleitfähigkeit der organischen Halbleiterschichten an sich sind für die Effizienzsteigerung der Bauelemente kaum relevant, was sich dadurch erklären lässt, dass sie in typischen Bauelementstrukturen nur wenige 10 nm dick sind.

Ausblick: Dennoch stellt eine weitere Untersuchung der Wärmeleitung in organischen Halbleitern ein interessantes Thema dar, da sie umfassende Einblicke in den Wärmetransport in komplexen Systemen und generell in organischen Materialien mit ihren mannigfaltigen Einsatzgebieten verspricht. Sie spielt auch für thermoelektrische Anwendungen eine wichtige Rolle. Dies gilt auch für die im Rahmen des Projekts untersuchten Hybridsysteme und Grenzflächen. Dementsprechend arbeiten wir an Anträgen zu entsprechenden Nachfolgeprojekten. Auch das im Rahmen des Projekts entwickelte integrierte Simulationspaket für Bauelemente sollte in Zukunft noch zahlreiche Anwendungen finden.

## 6 Literaturverzeichnis

---

<sup>1</sup> C. W. Tang, S. A. Van Slyke, Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987).

<sup>2</sup> T. Y. Chu und O. K. Song, Appl. Phys. Lett. 90, 203512 (2007)

<sup>3</sup> L.G. Wang, J.J. Zhu, X.L. Liu und L.F. Cheng, J. Electron. Mater. 46 (10), pp 5546–5552 (2017)

<sup>4</sup> T.-Y. Chu und O.-K. Song, J. Appl. Phys. 104, 023711 (2008)

<sup>5</sup> S. Berleb und W. Brütting, Phys. Rev. Lett. 89, 286601 (2002)

<sup>6</sup> A. J. Drew, F. L. Pratt, J. Hoppler, L. Schulz, V. Malik-Kumar, N. A. Morley, P. Desai, P. Shakya, T. Kreouzis, W. P. Gillin, K. W. Kim, A. Dubroka und R. Scheuermann, Phys. Rev. Lett. 100, 116601 (2008)

<sup>7</sup> A. Mooradian, Phys. Rev. Lett. 22, 185 (1969).

<sup>8</sup> H. Mattoussi, H. Murata, C. Merritt, Y. Lizumi, J. Kido, and Z. Kafafi, J. Appl. Phys. 86 (5), 2642-2650 (1999)

- <sup>9</sup> J Campbell, G. Malliaras, Chem. Phys. Lett 299 (1999)
- <sup>10</sup> Wu et al. Appl. Phys. Lett. 96, 013301 (2010)
- <sup>11</sup> G. Krikun and K. Zojer, J. Appl. Phys., under revision.
- <sup>12</sup> B. Aradi, B. Hourahine, and Th. Frauenheim, J. Phys. Chem. A 111, 5678 (2007).
- <sup>13</sup> S. Bureekaew, S. Amirjalayer, M. Tafipolsky, C. Spickermann, T. Kanchan Roy, R. Schmid, Phys. Status Solidi B 250 (2013), pp 1128-1141
- <sup>14</sup> B.L.Huang, Z.Ni, A.Millward, A.J.H.Mc Gaughey, C.Uher, M.Kaviany, O.Yaghi, Int. Journal of Heat and Mass Transf. 50, 405 (2007).
- <sup>15</sup> L. Han, M. Budge, P. A. Greaney, Comput. Mater. Sci. 94, 292, (2014)
- <sup>16</sup> H. Heinz, R. A. Vaia, B. L. Farmer, R. R. Naik, J. Phys. Chem. C 112, 17281 (2008)
- <sup>17</sup> P.S. Davids, I. H. Campbell, and D. L. Smith., J. Appl. Phys. 82, 6319, 1997.
- <sup>18</sup> A. Liemant, WIAS Preprint No. 384, 1997
- <sup>19</sup> J. Staudigel, M. Stößel, F. Steuber, and J. Simmerer, J. Appl. Phys. 86, 3895, 1999  
<https://doi.org/10.1063/1.371306>
- <sup>20</sup> M. Paulus, P. Gay-Balmaz, and O. J. F. Martin, Phys. Rev. E 62, 5797, 2000
- <sup>21</sup> <http://www.netlib.org/quadpack/>
- <sup>22</sup> S. Grimme, J. Comp. Chem. 27, 1787 (2006).
- <sup>23</sup> A. Tkatchenko and M. Scheffler. Phys. Rev. Lett. 102, 073005 (2009)
- <sup>24</sup> A. Tkatchenko, Rober A. DiStasio, M. Scheffler. Phys. Rev. Lett. 108, 236402 (2012)
- <sup>25</sup> N. Bedoya-Martínez, B. Schrode, A. O. F. Jones, T. Salzillo, C. Ruzié, N. Demitri, Y. H. Geerts, E. Venuti, R. G. Della Valle, E. Zojer, and R. Resel, J. Phys. Chem. Lett. 8, 3690-3695 (2017).
- <sup>26</sup> T. Salzillo, S. d'Agostino, A. Rivalta, A. Giunchi, A. Brillante, R. G. Della Valle, N. Bedoya-Martinez, E. Zojer, F. Grepioni, and E. Venuti, J. Phys. Chem. C, 122 18422–18431 (2018)
- <sup>27</sup> Insgesamt wurden im Rahmen des THERMOLED Projekts von der TU Graz finanzierte Rechenzeit im Gegenwert von fast 100.000 € eingesetzt.
- <sup>28</sup> J. Klimes, D.R. Bowler, A. Michaelides, J. Phys. Condens. Matter. 22, 022201 (2010).
- <sup>29</sup> J. Comput. Chem. 132, 154104 (2010); J. Comput. Chem. 32,1465 (2011).
- <sup>30</sup> N. Bedoya-Martínez, A. Giunchi, T. Salzillo, E. Venuti, R. G. Della Valle, and E. Zojer, J. Chem. Theory Comput. 14, 4380-4390 (2018).

## 7 Anhang

### Überblick über die eingesetzten Methoden zur atomistischen Simulation der Wärmeleitung:

Abschließend soll noch ein kurzer Überblick über die im Rahmen des Projekts getesteten Methoden zur atomistischen Simulation von Wärmeleitungsprozessen gegeben werden. Grundsätzlich kann man zwischen zwei fundamental unterschiedlichen Zugängen unterscheiden: Im Bereich der Gitterdynamik (LD) beschreibt man die Wärmeleitung auf

# Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische  
Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Basis der Eigenschaften der Phononen. Bei Moleküldynamiksimulationen beschreibt man die Trajektorien der im System vorhandenen Atome bei endlicher Temperatur durch Lösen der Newtonschen Bewegungsgleichungen leitet daraus die Wärmetransporteigenschaften des Materials ab.

Der Zusammenhang zwischen dem Wärmeleitungstensor und den Phononeneigenschaften lässt sich aus der Boltzmann-Transportgleichung im Rahmen der Relaxationszeitnäherung durch folgenden Ausdruck ansprechen:

$$\kappa = \sum_{\vec{q}} \sum_{\nu}^{3(N-1)} C_{\text{ph}}(\vec{q}, \nu) v_{\text{g}}^2(\vec{q}, \nu) \tau(\vec{q}, \nu)$$

Die Summen laufen dabei über alle Phononenmoden und die gesamte Brillouinsche Zone. Die nach Phononen aufgelösten Beiträge zur Wärmekapazität  $C_{\text{ph}}$  und die Gruppengeschwindigkeiten,  $v_{\text{g}}$ , ergeben sich dabei aus den harmonischen Phononeneigenschaften der Molekülkristalle, die sich über Bandstruktursimulationen an entsprechend größenkonvergierten Superzellen berechnen lassen. Deutlich komplexer ist die Ermittlung der Phononenlebensdauern,  $\tau$ , die sich aus der Anharmonizität der Potentialenergieoberfläche ergeben. Für die meisten in diesem Bericht beschriebenen Simulationen wurden sie über das quasi-harmonische Streumodell Bjerg et. al.<sup>31</sup> über die Grüneisenkonstanten des Molekülkristalls bestimmt:

$$\tau^{-1}(\vec{q}, \nu) = (2\pi)^2 p(\gamma) v^2(\vec{q}) \frac{T}{\Theta_{\text{D}}} e^{-\Theta_{\text{D}}/3T},$$

Dabei ist T die Temperatur,  $\Theta_{\text{D}}$  eine Debye Temperatur,

$$p(\gamma) = \frac{1 - 0.514 \gamma^{-1}(\vec{q}, \nu) + 0.228 \gamma^{-2}(\vec{q}, \nu)}{0.0948} \frac{\hbar^2 \gamma^2(\vec{q}, \nu)}{k_{\text{B}} \Theta_{\text{D}} M V^{1/3} s}.$$

$k_{\text{B}}$  ist die Boltzmannkonstante, V das Volumen des Systems, M die reduzierte Masse und s die Schallgeschwindigkeit.

Bei Nichtgleichgewichtsmoleküldynamiksimulationen wird eine ausgedehnte Superzelle des Systems konstruiert, deren beide Enden im Rahmen von Moleküldynamiksimulationen an unterschiedlich heiße Thermostate gekoppelt werden.<sup>32</sup> Die Wärmeleitfähigkeit wird dann direkt aus dem sich einstellenden Temperaturgradienten und dem gemessenen Wärmefluss,  $j_i$ , berechnet:

$$j_i = -\kappa_{ij} \nabla_j T,$$

Bei Verwendung des Green-Kubo Formalismus berechnet man die Wärmeleitfähigkeit über eine MD Simulation des Systems im thermodynamischen Gleichgewicht mit einem einzigen Thermostat. Der Wärmeleitfähigkeitstensor ist dabei durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$\kappa_{ij} = \frac{V}{k_{\text{B}} T^2} \int_0^{\infty} \langle q_i(0) q_j(t) \rangle dt,$$

Dabei ist V das Volumen des Systems,  $k_{\text{B}}$  ist die Boltzmannkonstante, T die Temperatur und  $\langle q_i(0) q_j(t) \rangle$  die Autokorrelationsfunktion des Wärmestroms. Der Wärmestrom für ein interatomares Paarpotential ist dabei durch folgenden Ausdruck gegeben:

# Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische  
Forschungsförderungsgesellschaft FFG

$$q = \frac{1}{V} \sum_l^N v_l \varepsilon_l + \frac{1}{2} \sum_l^N \sum_{m \neq l}^N r_{lm} (\mathbf{F}_{lm} \cdot \mathbf{v}_l),$$

wobei  $\varepsilon_l$  die Energie des Atoms  $l$  ist, das einer Kraft  $\mathbf{F}_{lm}$  durch ein Atom  $m$  im Abstand  $r_{lm}$  ausgesetzt ist. Die Simulationen hierzu wurden mit Hilfe des (frei erhältlichen) Softwarepakets LAMMPS durchgeführt.

## 8 Kontaktdaten

ProjektleiterIn: A.o. Univ. Prof. DI Dr. Egbert Zojer

Institut für Festkörperphysik der Technischen Universität Graz

Kontaktadresse (Petersgasse 16, 8010 Graz, Tel/Fax: 0316/873-8475 (-108475), e-mail:  
Egbert.zojer@tugraz.at; Webpage des Instituts/Unternehmen: if.tugraz.at)

Auflistung der weiteren Projekt- bzw. KooperationspartnerInnen:

Ass. Prof. Dipl.-Phys. Dr. Karin Zojer, Univ.-Prof. Dr. Peter Hadley, A.o. Univ.-Prof. DI Dr.

Roland Resel, Institut für Festkörperphysik der Technischen Universität Graz

Dr. Manuel Auer-Berger, DI Florian Kolb, Dr. Franz Peter Wenzel, Materials Institute,  
Joanneum Research ForschungsGesmbH

---

<sup>31</sup> L. Bjerg, B. B. Iversen, and G. K. H. Madsen, Phys. Rev. B 89, 1 (2014).

<sup>32</sup> Phys. Rev. B 59 (1999) pp. 13707