

Energieforschungsprogramm

Publizierbarer Endbericht

Programmsteuerung:

Klima- und Energiefonds

Programmabwicklung:

Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft mbH (FFG)

Endbericht

erstellt am

28/12/2018

Projekttitle: PlasmoleD

Projektnummer: 841148

e!Mission.at - 2. Ausschreibung

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

Ausschreibung	02. Ausschreibung e!Mission.at
Projektstart	01/10/2013
Projektende	31/05/2017
Gesamtprojektdauer (in Monaten)	44 Monate
ProjektnehmerIn (Institution)	NanoTecCenter Weiz Forschungsgesellschaft mbH (ab 01.07.2016 JOANNEUM Research Forschungsgesellschaft mbh) Institut für Physik, Karl Franzens-Universität Graz
AnsprechpartnerIn	Dr. Manuel Auer-Berger
Postadresse	Franz-Pichler-Straße 30, A-8160 Weiz
Telefon	0316-876-3204
Fax	0316 8769 3204
E-mail	manuel.auer-berger@joanneum.at
Website	www.joanneum.at

PlasmoLED

AutorInnen:

Manuel Auer-Berger

Veronika Tretnak

Christian Sommer

Franz-Peter Wenzl

Joachim R. Krenn

Emil J.W. List-Kratochvil

1 Inhaltsverzeichnis

Es muss ein Inhaltsverzeichnis mindestens auf Überschriftenebene 1 mit Seitenangabe erstellt werden!

1	Inhaltsverzeichnis	4
2	Einleitung	5
3	Inhaltliche Darstellung	6
4	Ergebnisse und Schlussfolgerungen	7
5	Ausblick und Empfehlungen	24
6	Kontaktdaten	24

2 Einleitung

Moderne organische lichtemittierende Bauteile sind von großem wissenschaftlichem und wirtschaftlichem Interesse, weil sie günstige Prozess- und Herstellungskosten mit den einzigartigen mechanischen Eigenschaften dieser Materialklasse verbinden und so eine Vielzahl von neuartigen Beleuchtungs- und Displayanwendungen ermöglichen, die mit herkömmlicher Halbleitertechnologie nicht umsetzbar sind. Wenngleich sich derartige Bauteile bereits heutzutage durch eine hohe Energieeffizienz auszeichnen, so ist das theoretisch mögliche Effizienzpotential aber bei weitem noch nicht ausgeschöpft. Das vorliegende Projekt widmete sich in diesem Zusammenhang mit der Erforschung von plasmonischen Strukturen und deren positive Auswirkungen auf Weißlicht emittierende organische Licht-emittierenden Dioden (WOLEDs) durch (I.) die Minimierung der Verlusteffekte bei der Auskoppelung des im Bauteil erzeugten Lichts und (II.) die Maximierung der internen Elektrolumineszenz-Effizienz beschäftigen. Ergebnis des Forschungsvorhabens ist die Realisierung einer breitbandig emittierenden, plasmonisch verstärkten OLED mit einer Erhöhung der Lichtausbeute.

Damit steht dieses Projekt in direktem Einklang mit den Zielen wie sie vom Klima- und Energiefonds verfolgt werden. Die Senkung der Nachfrage nach Energie durch ihre sinnvolle Nutzung und durch die Verbesserung der Effizienz ihres Einsatzes ist neben der Forcierung erneuerbarer Energieträger eine der beiden Hauptstrategien der österreichischen Energiepolitik. Gerade dem Segment der Beleuchtung kommt im Hinblick auf Energieeinsparungspotentiale durch einen effizienteren Betrieb eine entscheidende Bedeutung zu. Wie in einer Studie der IEA aus dem Jahre 2006 festgestellt wurde (*Light's labour's lost, Policies for Energy-efficient Lighting*), wird weltweit 19% des elektrischen Stroms für Beleuchtung verwendet. Dieses entspricht der Emission von 1889 Mt CO₂. Entsprechend eines in dieser Studie aufgestellten Szenarios würde, auf der Basis einer jährlichen Zunahme des weltweiten Bedarfs an künstlich erzeugtem Licht von 2.4% (1.8% in den OECD-Ländern) sowie einer damit einhergehenden Erhöhung des Energieverbrauchs von jährlich 1.9%, ohne Gegenmaßnahmen und technologische Fortschritte zur Effizienzsteigerung der weltweite Energieverbrauch bis 2030 um 80% höher liegen. Demgegenüber zeigt ein weiteres Szenario, dass es möglich sein sollte durch eine Kombination von energiepolitischen Akzenten und essentiellen technologischen Fortschritten diesen zusätzlichen Bedarf an künstlicher Beleuchtung abzudecken, ohne dass sich der Energieverbrauch gegenüber dem Jahr 2006 nennenswert erhöhen würde (*Light's labour's lost, Policies for Energy-efficient Lighting*). Auch wenn die Steigerungsraten für den Bedarf an künstlichem Licht in Österreich nicht ganz so hoch sind wie im weltweiten Durchschnitt, ergibt sich daraus dennoch ein enormes Potential den Energieverbrauch für Beleuchtung national sogar zu reduzieren. Mit dem Projekt PlasmOLED wurde ein derartiges Szenario unterstützt, indem Grundlagen für Lichtlösungen der (über)nächsten Generationen auf der Basis der Technologie der organischen Licht-emittierende Dioden (OLEDs) in Kombination mit plasmonischen Effekten und deren Auswirkungen auf die Elektrolumineszenz-Effizienz erforscht wurden. Das Hauptziel dieses Projektes stellte die Maximierung der Energieeffizienz der Bauteile dar, wobei folgende Herausforderungen adressiert wurden:

a. Minimierung der Verlusteffekte bei der Auskoppelung des im Bauteil erzeugten Lichts mit Hilfe von Oberflächenplasmonen

b. Optimierung des Zusammenspiels von plasmonischen Strukturen und Emissionsdynamik des emittierenden Materials zur Erhaltung bzw. Maximierung der Elektrolumineszenz-Effizienz

Diese Herausforderungen wurden im Speziellen für Weißlicht emittierende organische Leuchtdioden in Angriff genommen mit dem Ziel die Effizienz durch breitbandige Lichtauskopplung durch plasmonischen Moden zu erhöhen.

Methodisch wurde für eine erfolgreiche Projektdurchführung und Zielerreichung ein interdisziplinärer Ansatz gewählt, bei dem Forschungsexpertise im Bereich der Herstellung und Charakterisierung von organischen Halbleiterbauelementen mit Know-how im Bereich des Designs und der Realisierung von plasmonischen Strukturen zusammengeführt wurde.

3 Inhaltliche Darstellung

Licht-emittierende Bauteile basierend auf organischen Halbleitern ermöglichen durch ihre einzigartigen Materialeigenschaften, welche die elektrischen Eigenschaften von klassischen Halbleitern mit den mechanischen von Kunststoffen verbindet, eine Vielzahl neuartiger, mit konventionellen anorganischen Halbleitern nur schwer oder gar nicht zu realisierenden Anwendungen. OLEDs (vor allem basierend auf kleinen Molekülen) sind von großem wissenschaftlichem als auch wirtschaftlichem Interesse, weil sie günstige Prozessierung mit niedrigen Herstellungskosten verbinden und in verschiedenen Bereichen bereits in ersten kommerziellen Anwendungen zum Einsatz kommen. Neben Handy- und Autoradiodisplays (z.B. erste kommerzielle Anwendungen durch Nokia) sind von verschiedenen Elektronikkonzernen (Sony, Samsung, LG) erste auf OLEDs basierende Bildschirme auf dem Markt zu finden und auch in der Beleuchtungstechnik wurden bereits Prototypen vorgestellt. Dennoch sind diese OLEDs, ihre Stromeffizienz sowie der Lichtausbeute betreffend, noch weit von ihrer theoretischen, maximalen Leistungsfähigkeit entfernt.

Das Projekt „PLASMOLED“ zielte deshalb auf die wissenschaftliche Erforschung von Strategien zur Erhöhung der Energieeffizienz und deren Auswirkungen auf Weißlicht emittierende OLEDs (WOLEDs) ab. Der Schwerpunkt wurde dabei auf die Verwendung von plasmonischen Strukturen gesetzt. Materialeitig wurde dabei insbesondere Aluminium als Alternative zu klassischen Materialien in der Plasmonik, wie Gold oder Silber, untersucht. Die anvisierten Hauptmechanismen zur Erhöhung der Effizienz stellten zum einen die Minimierung der Verlusteffekte bei der Auskoppelung des im Bauteil erzeugten Lichts mit Hilfe von Oberflächenplasmonen und zum anderen die Maximierung der internen Elektrolumineszenz-Effizienz durch plasmonische Effekte dar. Dazu sollten plasmonischen Strukturen entwickelt und hergestellt werden, die einerseits bei (I.) monochromatischen OLEDs und andererseits bei (II.) breitbandig emittierenden OLEDs zu einer Erhöhung der Energieeffizienz führen.

4 Ergebnisse und Schlussfolgerungen

A. Plasmonische Strukturen

Für die Implementierung der plasmonischen Strukturen in der Form von Nanoscheiben-Arrays mussten zunächst die Strukturparameter an die tatsächlich für die (W)OLEDs verwendeten Materialkombinationen und Geometrien angepasst werden. Dies wurde durch Simulationen mit dem numerischen Programmpaket MNPBEM durchgeführt. Dann erfolgte die Herstellung der regelmäßigen Nanoscheiben-Arrays mittels Elektronenstrahl-Lithographie und die optische Charakterisierung. Dabei erwies sich zunächst für den optimierten Einsatz der plasmonischen Arrays ein vertieftes, die Details der tatsächlichen Bauteilarchitektur berücksichtigendes Modell des sogenannten Gittereffekts als notwendig. Dieses fußt auf der Beschreibung der optischen Eigenschaften des Partikelgitters durch dessen effektive Polarisierbarkeit, welche sich aus den Anteilen der Plasmonenresonanz und des kollektiven Gittereffekts zusammensetzt. Dadurch war es möglich, die unterschiedlichen spektralen Extinktionsmaxima und -minima, welche in ersten Proben beobachtet wurden entsprechenden Gitterordnungen bzw. plasmonischen Moden zuzuordnen und diese so für den Einsatz in den OLEDs anzupassen bzw. zu optimieren. Die zentrale Rolle der die Nanoscheiben-Arrays umgebenden Architektur auf deren optische Eigenschaften ist in Abbildung 1 durch die Extinktionsspektren identischer Arrays in vier unterschiedlichen Umgebungen dargestellt:

- a. auf Glas, wo aufgrund der Grenzfläche keine Lichtausbreitung durch streifende Gittermoden möglich ist;
- b. in homogener Umgebung durch eine Oberschicht Immersionsöl, die eine Ausbreitung der Gitterresonanzen ermöglicht;
- c. auf einer 70 nm dicken Indiumzinn-Oxid (ITO) Schicht und
- d. auf einer 70 nm dicken Indiumzinn-Oxid (ITO) Schicht mit Immersionsöl

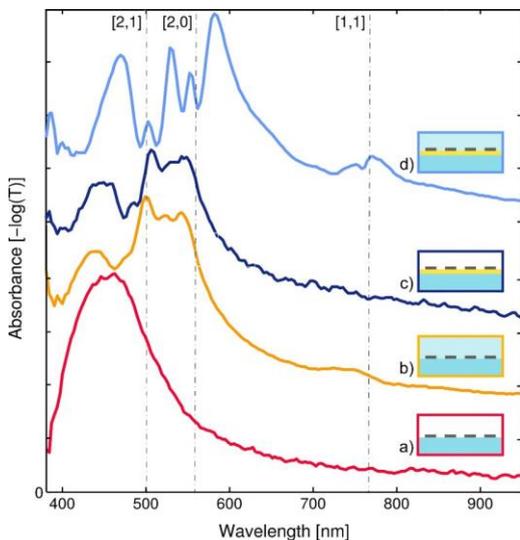


Abbildung 1. Optische Spektroskopie an Nanoscheiben-Arrays in unterschiedlicher Umgebung (a) – (d), wie im Text beschrieben.

Prinzipiell treten Gittereffekte in inhomogener Umgebung (Glas/Luft Grenzfläche) nicht auf, wodurch neben der spektral relativ breiten Plasmonenresonanz keine weiteren Strukturen im Spektrum auftreten (Abbildung 1a). Diese treten sehr wohl bei der Homogenisierung der Umgebung der Nanopartikel auf (Abbildung 1b). Eine 70 nm ITO Schicht fungiert als optischer Wellenleiter, wodurch eine (Gitter-)Kopplung der Partikel auch in inhomogener Umgebung möglich ist (Abbildung 1c). Durch die Wahl der ITO Schichtdicke konnte ein Modenindex erreicht werden, der dem des homogenen Mediums gleicht. Dadurch sind die beiden Spektren b) und c) praktisch ident, da die Wellenleitermoden bei denselben Wellenlängen liegen wie die Gitterresonanzen im homogenen Medium. Durch Hinzufügen einer Immersionsölschicht auf den Wellenleiter erhielten wir einen symmetrischen Wellenleiter mit erhöhtem Modenindex, wodurch das Spektrum rotverschoben ist. Diese Probenstruktur liefert einen Brechungsindex, der dem der OLED sehr ähnlich ist und für die weitere Untersuchung der Strukturen im passenden Medium herangezogen wurde. Wie aus dem Spektrum Abbildung 1d ersichtlich, lieferte diese Probe die deutlichsten Merkmale der Gitterresonanzen. Durch die Wahl einer Gitterkonstante von 700 nm sind die Gitterordnungen [1,1], [2,0] und [2,1] erkennbar, die sich durch schmalbandige Spitzen im Spektrum auszeichnen.

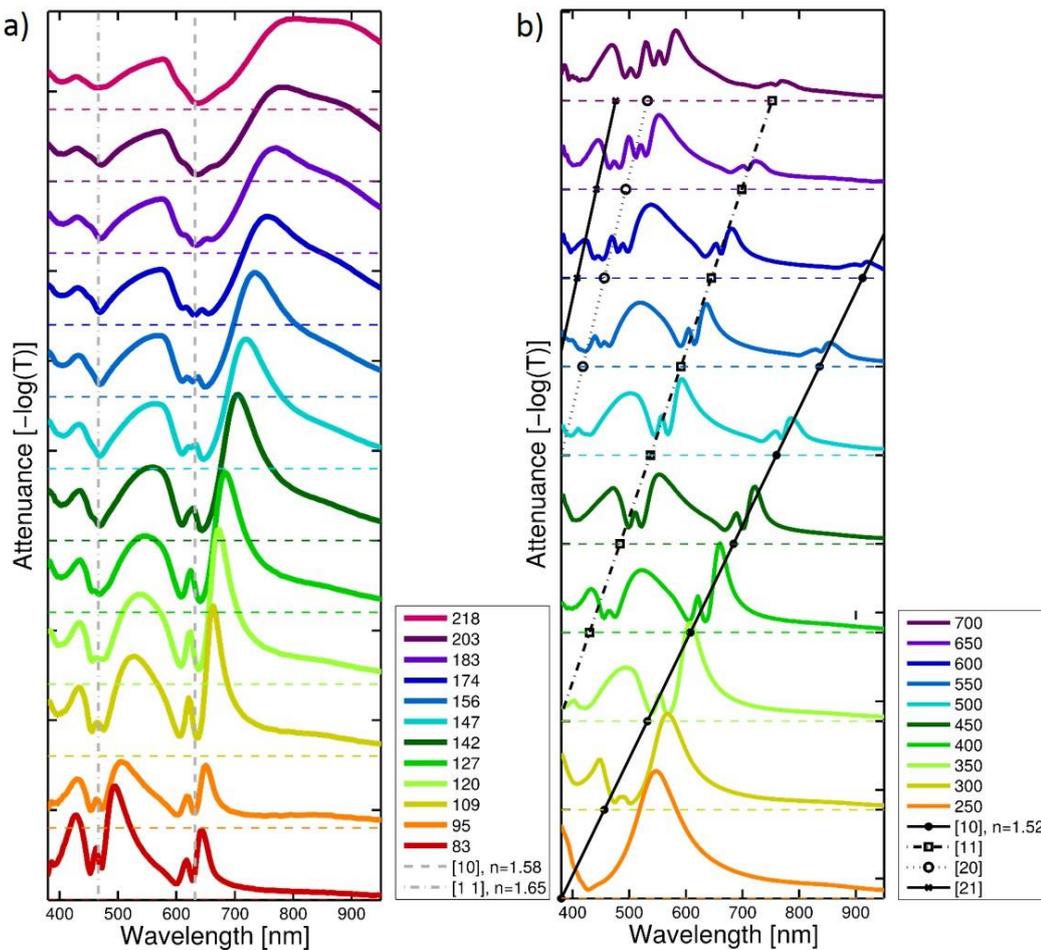


Abbildung 2. Optische Spektroskopie an Nanoscheiben-Arrays. (a) Variation der Gitterkonstante für Nanoscheiben mit einer Höhe von 30 nm und einem Durchmesser von 110 nm. (b) Variation des Scheibendurchmessers und damit der spektralen Lage der Plasmonenresonanz. In beiden Fällen ist das Substrat ein 70 nm dicker (Wellenleiter-) ITO Film auf Glas.

Des Weiteren wurden in diesen vier Umgebungsmedien sowohl die Gitterkonstante bei gleichbleibender Teilchengröße variiert als auch die Teilchengröße bei gleichbleibender Gitterkonstante. Die dazugehörigen Spektren finden sich in Abbildung 2. Bei der Variation der Teilchengröße sieht man, dass die Gitterordnung umso deutlicher sichtbar ist, je näher sie an der Plasmonenresonanz liegt. Wir fanden, dass sich der spektrale Verlauf der Gitterordnungen stark modifiziert, wenn sich ihre relative spektrale Lage zur Partikelresonanz ändert. Liegt die Partikelresonanz auf der Seite der kurzen Wellenlängen, erscheinen die kollektiven Gitterresonanzen als Spitzen, während sie als Einbruch erscheint, wenn die Resonanz auf der langwelligeren Seite liegt. Da ein Einbruch in der Extinktion auf eine erhöhte Emission hinweist, legten wir bei den OLED Proben Augenmerk auf eine Gitterkonstante die knapp unter der Resonanz der Partikeln, abgestimmt auf die Emissionswellenlänge der Moleküle lag.

Im Rahmen des Projekts wurden sowohl schmalbandig als auch breitbandig emittierende, plasmonisch verstärkte OLEDs untersucht. Während für die schmalbandig emittierenden OLEDs Einzelgitter zur Anwendung kamen, wurden für die breitbandige Anwendung des Gittereffekts Arrays, bestehend aus zwei bzw. drei ineinander verschachtelten Einzelgittern entworfen, hergestellt und charakterisiert. Das Ziel der 3fach-Gitter war es, alle drei Farbstoffe der aktiven Schicht der OLED mit passenden Partikelresonanzen anzuregen (Abbildung 3). Hierfür wurde ein Doppelgitter bestehend aus elliptischen und scheibenförmigen Partikeln entworfen. Für den Scheibendurchmesser wurde ein Wert von ~80 nm gewählt, was zu einer zum blauen Farbstoff der OLED passenden Resonanzwellenlänge von etwa 470 nm führt. Durch die Form der Ellipsoide mit einer kurzen (65 nm) und einer langen Halbachse (80 nm) war es möglich, mit einem Partikel zwei Resonanzen bereitzustellen. Mit der kurzen Halbachse erreichten wir damit eine Peakwellenlänge von 500 nm, mit der langen Halbachse 630 nm. Auch die Gitterabstände wurden je nach Emissionsfarbe ausgewählt, wobei für grün und blau aus prozesstechnischen Gründen derselbe Gitterabstand von gewählt wurde. (Abbildung 4).

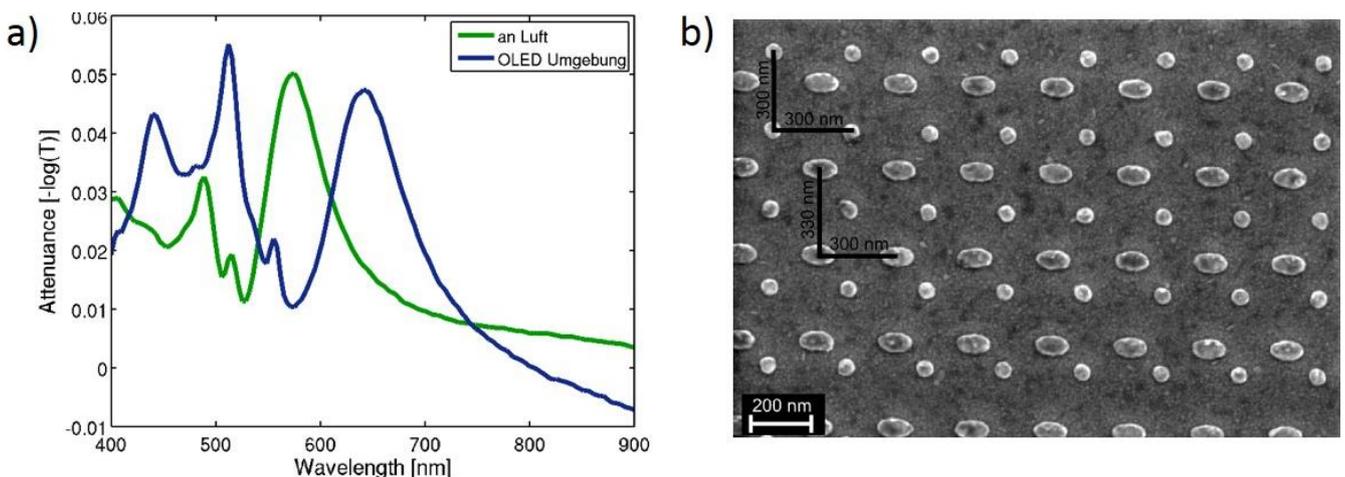


Abbildung 3. (a) Absorptionsspektrum eines 3fach Gitters an Luft (grün) und in OLED Umgebung (blau). Die Verschiebung der Extinktionsmaxima durch die Änderung der Umgebung ist deutlich sichtbar. (b) Elektronenmikroskopische Aufnahme desselben Gitters, bestehend aus Ellipsoiden und Scheiben mit unterschiedlichem Gitterabstand in die senkrechte (y) Richtung. Aus prozesstechnischen Gründen wurde die Gitterkonstante in die waagrechte Richtung (x) gleich gewählt.

Da sich die Gitterresonanz und die Partikelresonanz je nach Umgebungsmedium anders verhalten, war eine genaue Studie der Verschiebung durch das Medium nötig. In Versuchen mit 3fach Gittern zeigte sich eine starke Rotverschiebung der WOLED-Farbe, weshalb wir in Folge auf den roten Anteil im Gitter verzichteten, um durch Verwendung eines 2fach Gitters vor allem den blauen und grünen Farbstoff zu verstärken.

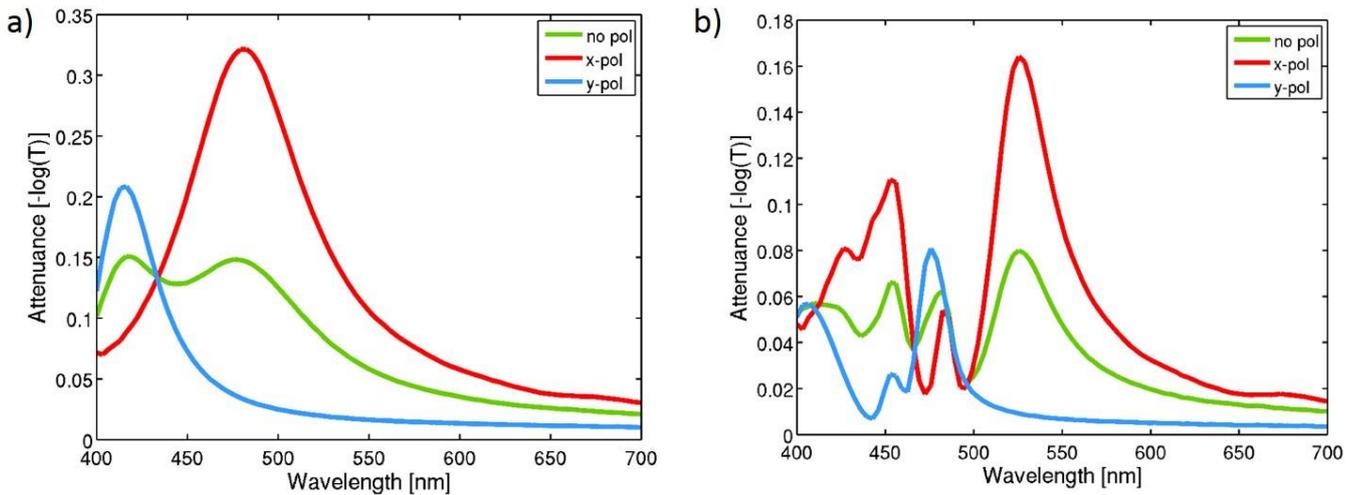


Abbildung 4. Extinktionsspektren ellipsoid-förmiger Partikel (80x65 nm) mit zwei Partikelresonanzen, Messung mit x-, y- und unpolarisiertem Licht. (a) Gitterabstand $d=200$ nm, wodurch nur die Position der Partikelresonanzen sichtbar ist, (b) Gitterabstand $d_x=275$ nm, $d_y=294$ nm um die Überlagerung von Partikelresonanz und Gitterresonanz zu zeigen. Spektren aufgenommen für ein mit Immersionsöl überdecktes Partikelarray auf Glas, zur Nachbildung der OLED Umgebung.

B. Realisierung einer schmalbandig emittierenden, plasmonisch verstärkten, OLED

Basierend auf den vorherigen Ergebnissen wurde die Integration der Al Nanoscheibengitter in die OLED durchgeführt (siehe Aufbau in Abbildung 5). Hierzu wurden die Al Nanoscheiben auf ITO per Elektronenstrahl-Lithographie in Bauteildimension ($2 \times 2 \text{ mm}^2$) strukturiert. Anschließend wurden die Nanoscheiben in eine aufgeschleuderte Schicht aus CuSCN eingebettet und anschließend die emissive Schicht (EML), die Elektronentransportschicht (ETL) und die Kathode darauf prozessiert.

Eine wichtige Errungenschaft in diesem Prozess ist die vollständige Einbettung des Gitters innerhalb des Lochtransporter-Schicht (CuSCN), was notwendig ist um die Entstehung von Kurzschlüssen und die Fluoreszenzlöschung durch Kontakt der emittierenden Schicht mit den Al Nanoscheiben zu verhindern. Dies ist beispielhaft anhand eines Al Nanoscheibengitters mit einer 300 nm Gitterkonstante und einer Scheibenhöhe von 30 nm (Abbildung 6.a) gezeigt. Vor der Einbettung in der CuSCN Schicht wies diese Oberfläche eine effektive Rauheit von 10,7 nm auf. Wie das mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) aufgenommene Bild in Abbildung 6.b zeigt ist das Nanoscheibengitter nach dem Aufschleudern von CuSCN nicht mehr sichtbar, was sich in einer deutlich reduzierten effektiven Rauheit von 2,5 nm niederschlägt.

In einem nächsten Schritt wurde der Einfluss des Partikelgitters auf die elektrischen Eigenschaften der OLED überprüft. Dies geschah in zwei Schritten. Zuerst wurde ein Referenzbauteil mit einem Bauteil verglichen, bei welchem die ITO Elektrode mit 4 nm Al bedeckt wurde. Die Auswirkungen der von Al herbeigeführten Injektionsbarriere für Löcher auf die Stromdichtecharakteristik des Bauteils im Vergleich zur Referenz lässt sich in der deutlich reduzierten Stromdichte (Abbildung 7.a) ausmachen. Daher ist klar, dass der Grad der Bedeckung der ITO Elektrode durch Al so gering wie möglich sein soll um einen störungsfreien elektrischen Betrieb zu gewährleisten.

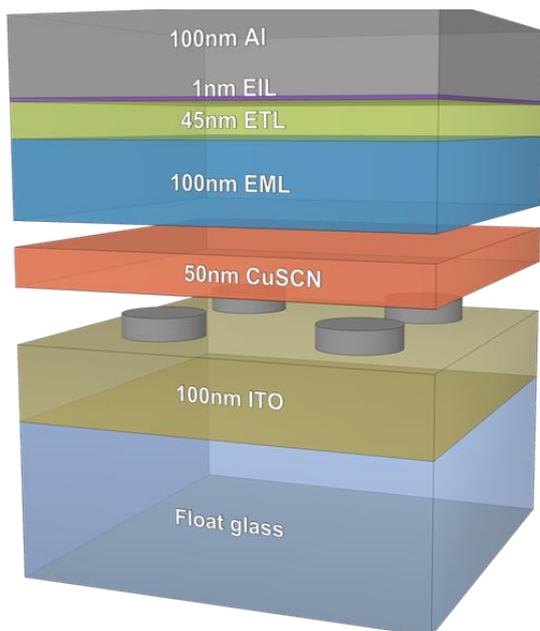


Abbildung 5. Schematischer OLED Schichtaufbau.

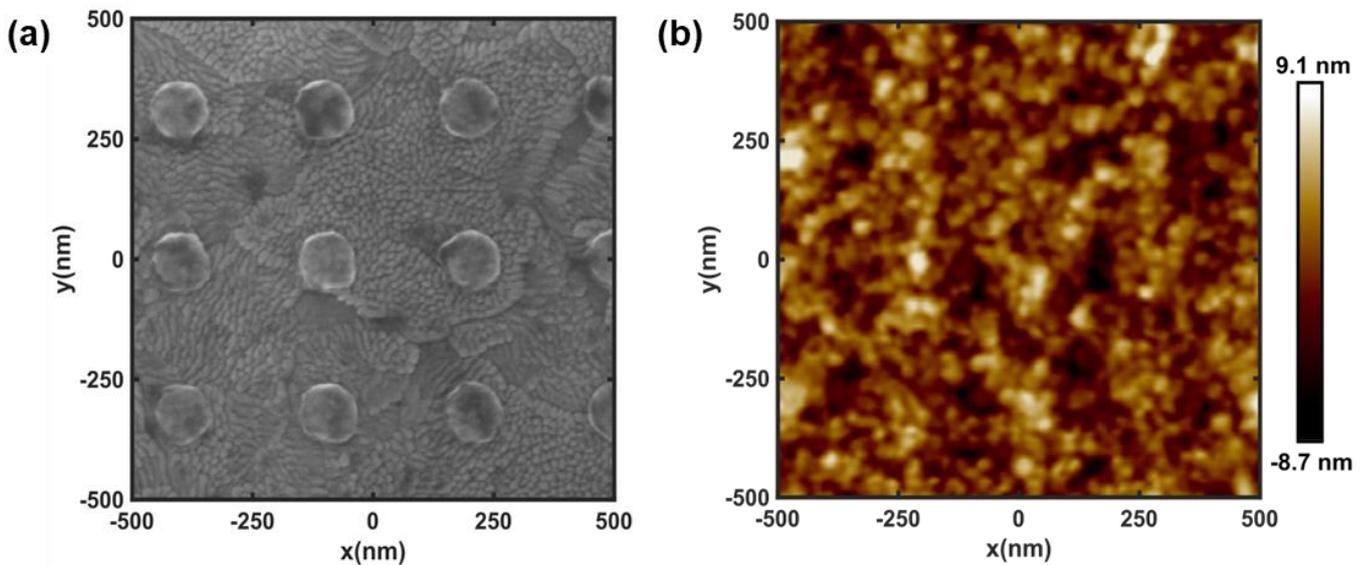


Abbildung 6. (a) Elektronenmikroskopisches Bild eines quadratischen Gitters bestehend aus Al Nanopartikeln auf ITO mit einer Gitterkonstante von 300 nm. (b) AFM Topographiebild eines Al Nanopartikelgitters überdeckt mit einer 50 nm dicken Schicht von CuSCN.

Um den Einfluss des Partikelgitters auf den Lochstrom zweifelsfrei festzustellen wurden sowohl ein lochdominiertes Bauteil mit einem Al Nanoscheibengitter und einer Gitterkonstante von 250 nm als auch eine unstrukturierte Referenzprobe gebaut (Abbildung 7.b). Der lochdominierte Betrieb wurde durch den Einsatz von Molybdäntrioxid (MoO_3) gewährleistet. Klar ersichtlich ist die praktisch idente Stromdichtecharakteristik beider Bauteile, welche trotz einer Bedeckung von 7,1% der ITO Oberfläche durch Al erreicht wurde.

In einem nächsten Schritt wurde die Abhängigkeit der Fluoreszenzverstärkung von der Gitterkonstante untersucht. Dazu wurden 16 Felder mit einer Fläche von jeweils $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ mit Gitterkonstanten von 220 bis 360 nm strukturiert. In der optischen Reflexion lässt sich ganz klar eine Änderung der Farbe bedingt durch die spektral selektive Lichtauslöschung in Abhängigkeit von der Gitterkonstante erkennen. So wechselt die Farbe von blau bei kleinen- und zu Rot bei größeren Gitterkonstanten (Abbildung 8.a). Bei Betrachtung der Fluoreszenz (Abbildung 8.b) zeigt sich, dass ab einer Gitterkonstante von 260 nm eine Erhöhung der Fluoreszenzintensität erfolgt.

Spektral aufgelöst zeigt sich in den Extinktionsspektren in Abhängigkeit von der Gitterkonstante die Formation von spektralen Bändern mit erhöhter optischer Auslöschung (Abbildung 9.a). Während das annähernd dispersionslose Band bei 650 nm zu der plasmonischen Resonanz der Nanoscheiben gehört sind die diversen schmalen Bänder der Formation der kollektiven Gitterresonanzen (collective lattice resonance, CLR) geschuldet. Der Einfluss dieser Resonanzen auf die Fluoreszenz zeigt sich sehr deutlich im stark von der Gitterkonstante abhängigen Fluoreszenzspektrum (Abbildung 9.b). Hier ist an der Stelle der CLR eine starke Erhöhung der Fluoreszenz sichtbar, während es im Bereich der Plasmonenresonanzen zu einer Reduktion der Intensität kommt. Besonders relevant ist des Weiteren der Bereich reduzierter Intensität für Gitterkonstanten unter 290 nm. Hier zeigt sich, dass mit zunehmend größerer Gitterkonstante ein zunehmend kleinerer spektraler Bereich verminderter Fluoreszenz auftritt.

Dies führt naturgemäß zu einer Modifikation der Emissionsfarbe, welche im CIE1931 Normfarbtafeldiagramm für alle Gitterkonstanten dargestellt ist (Abbildung 9.c). Auffallend ist, dass sich einfach durch die Wahl der Gitterkonstante die Emissionsfarbe über einen weiten Bereich von (0.149, 0.230) bis (0.153, 0.352) verschieben lässt.

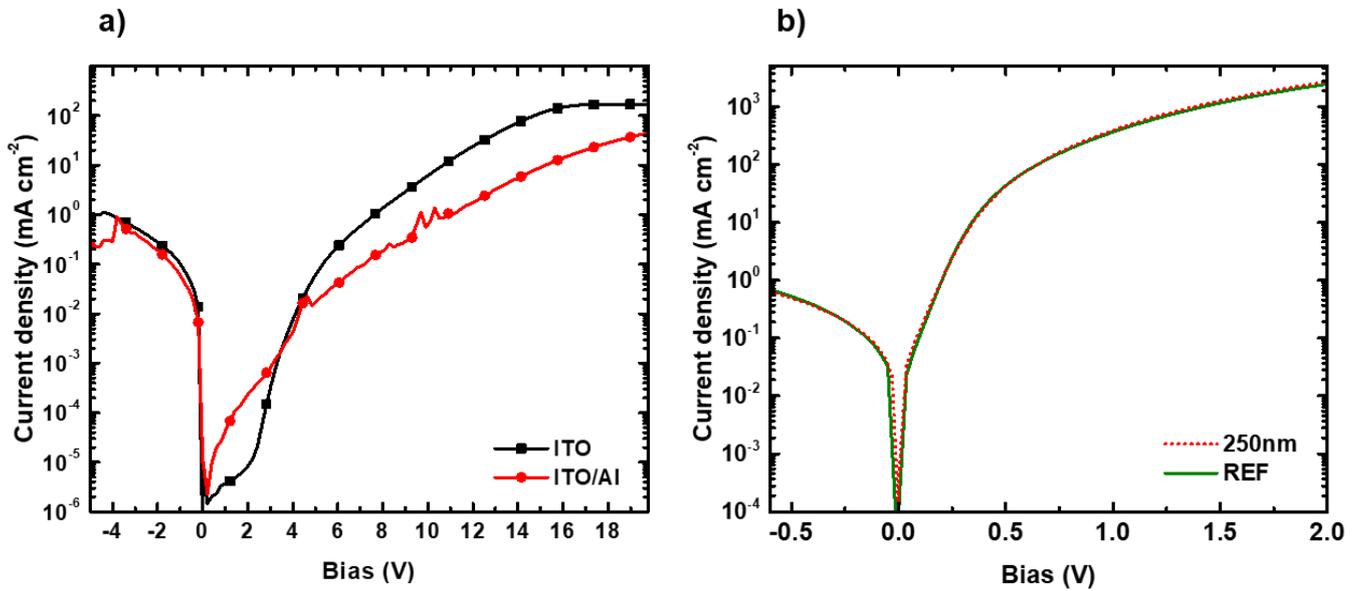


Abbildung 7. (a) Stromdichte-Charakteristik einer auf ITO als auch ITO/Al(4nm) gefertigten OLED. (b) Vergleich der Stromdichte-Charakteristik von Loch-dominierten Bauteilen mit einer ITO/CuSCN(50nm)/MoO₃/Al Architektur. Der Vergleich findet zwischen einem Bauteil mit einem Al Partikelgitter mit einer 250 nm Gitterkonstante bei 120 nm Partikeldurchmesser, als auch einer Referenzprobe ohne Partikelgitter statt.

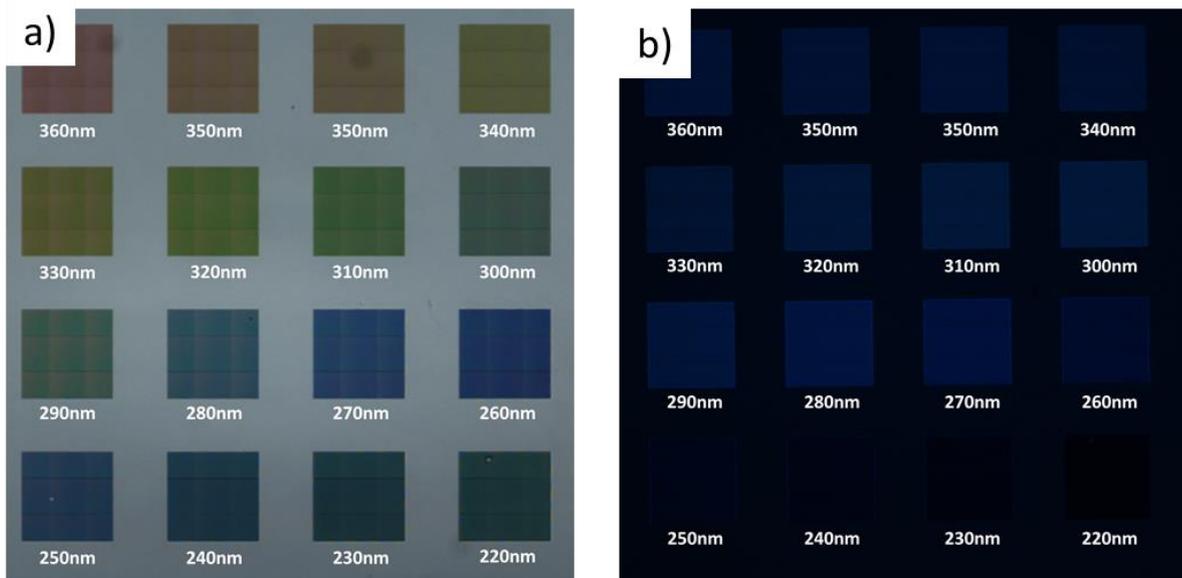


Abbildung 8. (a) Reflexion- und (b) Fluoreszenzbilder von 16 200x200 µm² Al Nanoscheibengittern mit unterschiedlichen Gitterkonstanten (siehe Abbildung), welche in einen OLED Schichtaufbau inklusive der Elektrode eingebettet wurden. Die Bilder wurden von der Seite des Glassubstrats her aufgenommen.

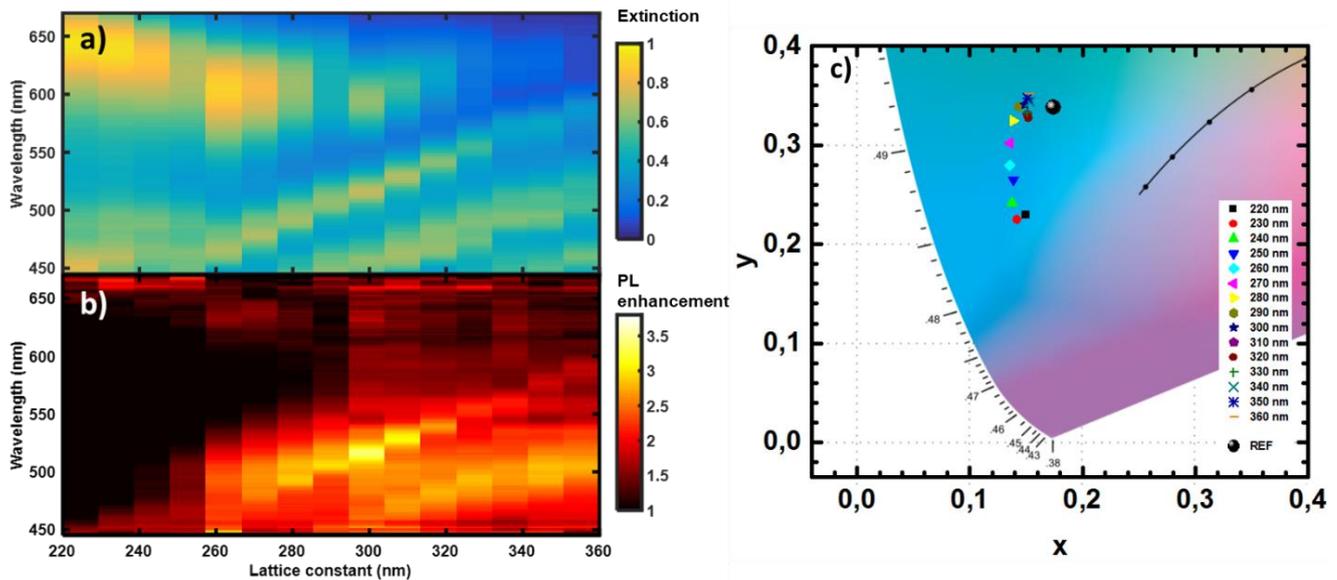


Abbildung 9. (a) Extinktionsspektren von Al Gittern für zunehmend größere Gitterkonstanten, welche in einer OLED integriert sind. (b) Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit von der Gitterkonstante, dargestellt ist die Verstärkung im Vergleich zu einer nicht-strukturierten Fläche. Die daraus resultierende Änderung der Emissionsfarbe ist im CIE1931 (x,y) Normfarbtafeldiagramm dargestellt.

Um die so in Photolumineszenz beobachteten Modifikationen in der Lichtemission auch für den Fall der Elektrolumineszenz zu zeigen wurde beispielhaft ein Partikelarray mit einer Gitterkonstante von 250 nm in eine OLED integriert und diese charakterisiert. Während die Kenndaten der Stromdichte ähnlich sind (Abbildung 10.a), weist die Leuchtdichtecharakteristik (Abbildung 10.b) eine deutliche Reduktion im Vergleich zu einem Referenzbauteil auf. In absoluten Zahlen sinkt die maximal erreichbare Leuchtdichte auf 4120 cd m^{-2} , im Vergleich zu 6554 cd m^{-2} für die Referenz. Als Konsequenz reduzierte sich auch die Stromeffizienz (Abbildung 10.c) von $9,4 \text{ cd A}^{-1}$ auf $5,6 \text{ cd A}^{-1}$. Gleichzeitig ergibt sich aber auch der bereits in Photolumineszenz beobachtete Versatz der Emissionsfarbe nach CIE 1931 (x,y) von (0.171, 0.351) für die Referenz auf (0.176, 0.256), was in Abbildung 10.d durch die verschmälerte Bandbreite der Emission sichtbar ist. Dies erklärt auch die drastische Reduktion der Leuchtdichte, da das menschliche Auge in dem reduzierten Spektralbereich deutlich unempfindlicher ist. Eine Berechnung des Überlapps mit der Augenempfindlichkeit ergibt eine empfundene Reduktion von 42% bei gleicher Anzahl emittierter Photonen. Eine Korrektur der Leuchtdichte um diesen Faktor zeigt, dass der Einbruch tatsächlich auf die reduzierte Augenempfindlichkeit zurückzuführen ist.

Klar ist, dass die Gitterkonstante einen großen Einfluss auf die Emissionsfarbe ausübt. Um nun tatsächlich eine Effizienzverbesserung zu erreichen sind detaillierte Betrachtungen notwendig. Dazu wurde die Anzahl optischen Moden des OLED-Aufbaus, als auch deren räumliche Verteilung innerhalb des Bauteils berechnet. Wie aus Abbildung 11 ersichtlich gibt es jeweils 2 TM- als auch TE-Moden, welche mit dem Gitter zu CLR's führen können.

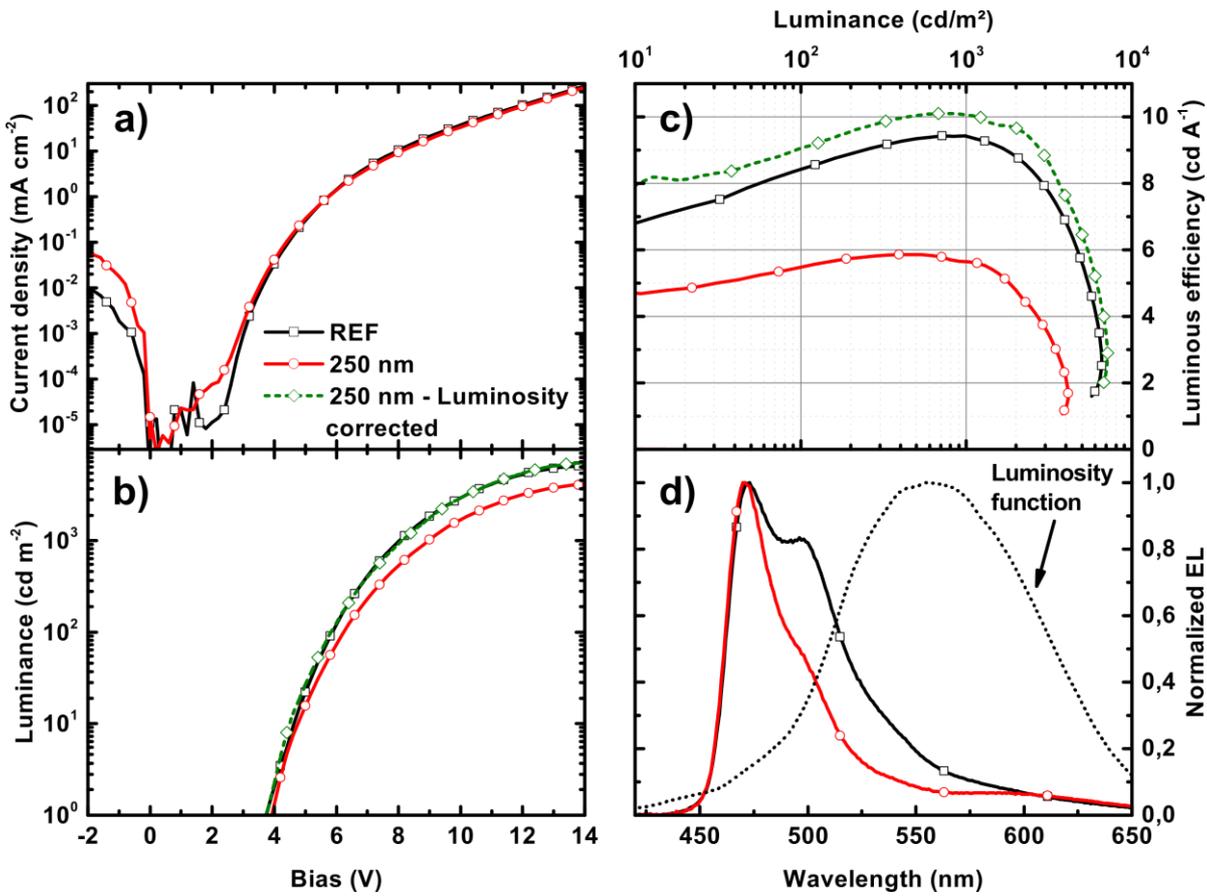


Abbildung 10. (a) Strom- und (b) Leuchtdichtecharakteristik in Abhängigkeit der angelegten Spannung eines Referenz- als auch eines OLED-Bauteils mit einem integrierten Al Nanoscheibengitters mit einer Gitterkonstante von 250 nm. (c) Stromeffizienz in Abhängigkeit von der Leuchtdichte . (d) zeigt die entsprechenden Emissionsspektren. Die gepunktete Linie stellt die Augenempfindlichkeitskurve dar.

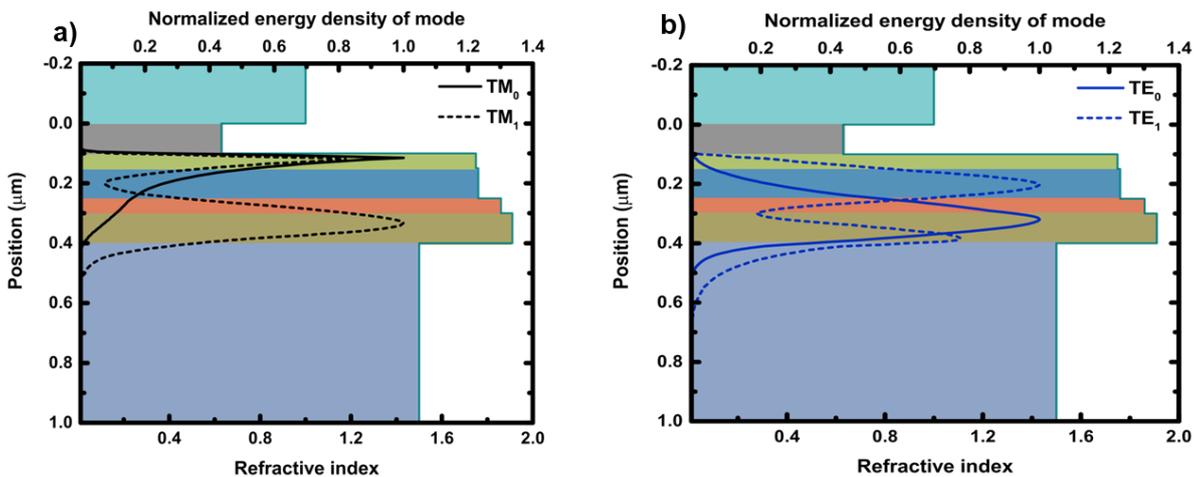


Abbildung 11. Berechnete normalisierte Verteilung der Energiedichte der durch den Schichtaufbau der OLED ermöglichten optischen (a) TM- und (b) TE- Moden, dargestellt in Abhängigkeit von der Position innerhalb der OLED. Im Hintergrund sind die Brechungsindizes der verschiedenen Schichten dargestellt.

Zur Untersuchung der durch das Partikelgitter bedingten Modulation der Intensität des elektrischen Feldes innerhalb der aktiven Schicht der OLED wurden numerische Simulationen des Extinktionsspektrums mit der Finite Difference Time Domain (FDTD) Methode durchgeführt. Wie aus Abbildung 12.a ersichtlich ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit dem gemessenen Extinktionsspektrum für die OLED. Dadurch ist die Legitimität der Simulation gegeben und es wurde im Detail die Verteilung des elektrischen Feldes an den in Abbildung 12.a markierten Positionen berechnet. Mittels der berechneten effektiven Brechungsindizes der optischen Moden des OLED Aufbaus und der Bragg-Gleichung lassen sich die Maxima bei 447, 497, 510 und 550 nm den TE_1 , TM_1 , TE_0 als auch TM_0 Moden zuordnen, welche mit den $(\pm 1,0)$ und $(0,\pm 1)$ CLR's des Al Nanoscheibengitters koppeln. Bedingt durch den leichten Versatz zwischen der Simulation und den Messergebnissen wurden die korrespondierenden Merkmale im simulierten Spektrum ausgewählt. Die Feldverteilungen dargestellt in Abbildung 12.c-g) verdeutlichen den Grad der Feldverstärkung durch die CLR's. Abseits der CLR's existiert jedoch noch ein Merkmal bei 463 nm, welches auf Grund der Feldverteilung auf einen durch die Plasmonenresonanz dominierten Mode schließen lässt. Im roten Bereich mit einem Maximum bei 590 nm findet sich schließlich der Plasmonenmode der Al Nanoscheiben, welcher durch die starke Feldlokalisierung um die Scheibe charakterisiert ist.

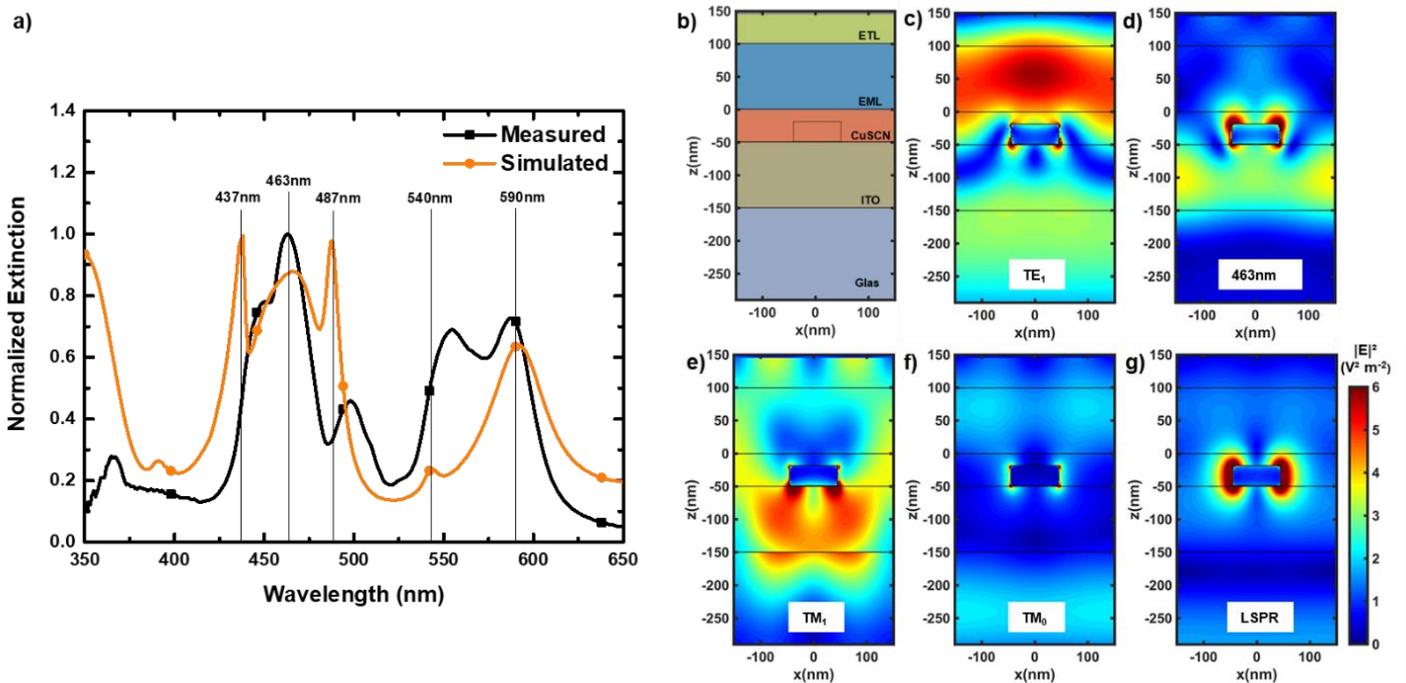


Abbildung 12. (a) Gemessenes und simuliertes Extinktionsspektrum einer OLED mit eingebettetem Al Nanoscheibengitter und einer Gitterkonstante von 300 nm. (b) Schichtaufbau des simulierten OLED-Aufbaus ohne Kathode. Simuliertes $|E|^2$ durch das eingebettete Al Nanoscheibengitter für Wellenlängen von (c) 437, (d) 463, (e) 487, (f) 540 und (g) 590 nm. Der Farbbalken in (g) gilt für alle Feldkarten.

Die Integration in einer OLED zeigt in Hinsicht auf die Stromdichtecharakteristik keine relevanten Unterschiede zu einer unstrukturierten Referenz (Abbildung 13.a). Jedoch wurde die Leuchtdichte durch die Integration des Partikelgitters in den Schichtaufbau der OLED von 6558 auf 8739 $cd m^{-2}$ deutlich

erhöht. Einhergehend mit der Verbesserung der Leuchtdichte kam es ebenfalls zu einer Erhöhung der Stromeffizienz von 9,4 auf 12,7 cd A^{-1} bei einer Leuchtdichte von 1000 cd m^{-2} (Abbildung 13.b). Dies entspricht einer Verbesserung von 35 %. Diese Verbesserung kommt durch eine Modifikation der Elektrolumineszenz (Abbildung 13.c, unten) zustande. Besser ersichtlich ist diese Verbesserung in Abbildung 13.c, oben, welches die Modifikation des Elektrolumineszenz-Spektrums relativ zu dem Referenzspektrum darstellt. Klar sind hier die starken Beiträge der TM1 und TE0 Moden zur Verbesserung der Effizienz. Dies ist noch deutlicher sichtbar in Abbildung 13.d durch das höhenabhängige Feldverstärkungsspektrum dargestellt. Ein Vergleich mit dem Profil der Verbesserung der Elektrolumineszenz ergibt eine sehr gute Übereinstimmung für eine Elektron/Loch-Rekombination die 70 nm entfernt von der CuSCN Schicht stattfindet.

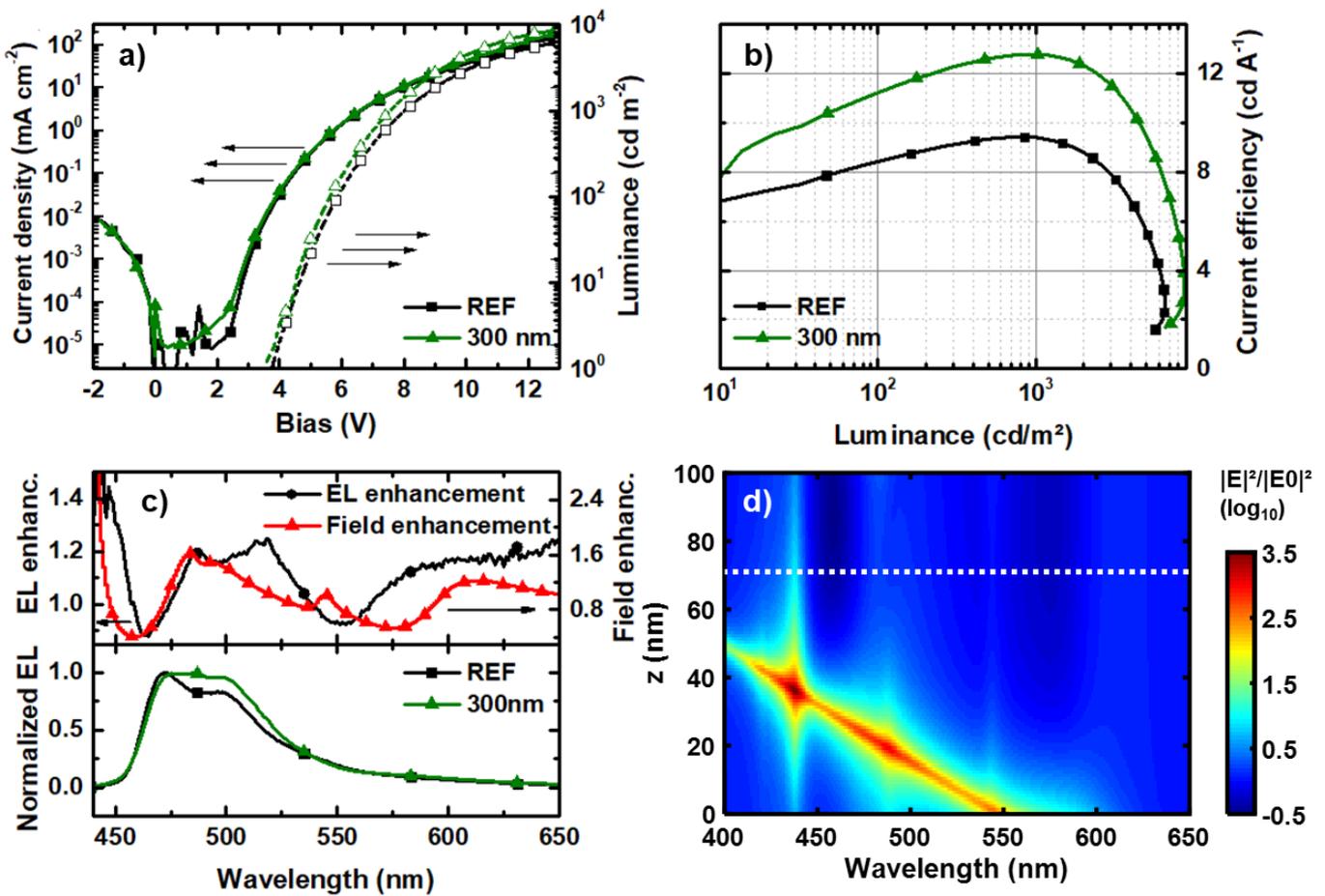


Abbildung 13. Vergleich einer Referenz-OLED mit einer OLED mit integriertem Al Nanoscheibengitter mit einer Gitterkonstante von 300 nm. (a) Strom- und Leuchtdichtecharakteristik beider OLEDs. (b) Stromeffizienz der beiden Bauteile. (c) Normalisierte Emissionsspektren (unten). Modifikation der Elektrolumineszenz, als auch der Intensität des elektrischen in Abhängigkeit von der (oben).

Damit wurde gezeigt, dass sich plasmonische Gitter basierend auf Aluminium tatsächlich eignen um die Effizienz von monochromen OLEDs zu verbessern.

C. Realisierung einer breitbandig emittierenden, plasmonisch verstärkten OLED

Während für die Verbesserung der Effizienz monochromatischer OLEDs einfache quadratische Al Nanoscheibengitter ausreichend sind, so ist die Verteilung der CLR in solchen Gitterstrukturen spektral nicht breit genug um über den gesamten sichtbaren optischen Bereich eine Verstärkung zu erzielen. Daher wurden zwei Partikelgitter, ein quadratisches und ein rechteckiges bestehend aus Nanoscheiben und Nanoellipsen entworfen, um eine entsprechend breitbandige Abdeckung zu ermöglichen. Die Gitterparameter eines vielversprechenden Ansatzes sind der elektronenmikroskopischen Aufnahme in Abbildung 14 zu entnehmen, die Oberflächenmorphologien der verschiedenen Ebenen eines darauf basierenden OLED-Stacks den AFM Bildern in Abbildung 15.

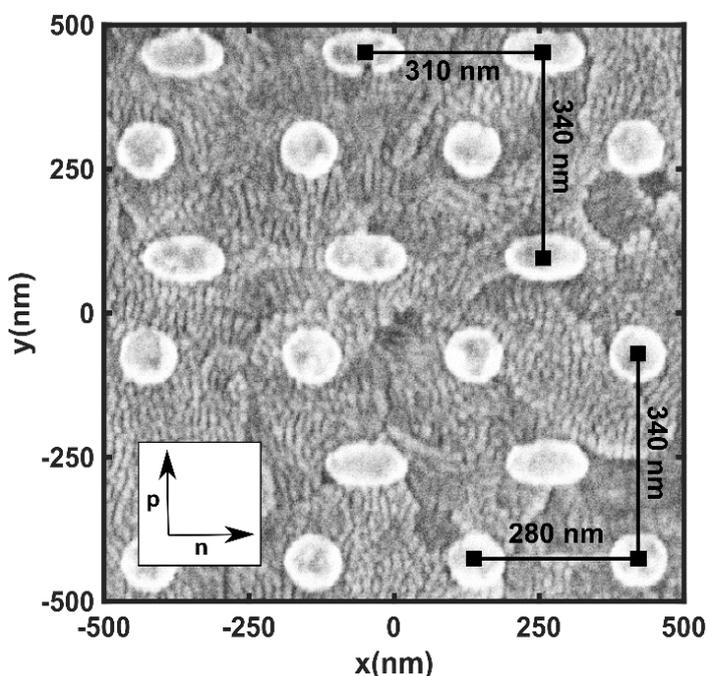


Abbildung 14. Verschachtelte Gitterstruktur mit mehreren Gitterresonanzen über den für Weißlicht emittierende OLEDs relevanten spektralen Bereich.

Mittels winkelaufgelöster Elektrolumineszenz-Spektroskopie konnte der dispersive Verlauf der CLR sichtbar gemacht werden. Hierzu wurde die Kopplung des Gitters mit den optischen Moden der OLED analytisch berechnet und den gemessenen winkelaufgelösten Daten überlagert (Abbildung 16). Dadurch lässt sich, wie bereits bei der monochromen OLED, erkennen, dass die CLR – bei sehr guter Übereinstimmung mit der analytischen Rechnung – ebenfalls zu einer Steigerung der Elektrolumineszenz führen. Darüber hinaus kommt es, bedingt durch die Funktionsweise des phosphoreszenten Emittermaterials zu einer Erhöhung der Elektrolumineszenz an der Position des Rotemitters. Im Detail ist dies durch die Tatsache begründet, dass der vormals gesättigte Emitter durch die Präsenz der Plasmonenresonanz eine Reduktion der strahlenden Lebensdauer erfährt und dadurch der Punkt der Sättigung zu einer höheren Spannung verschoben wird.

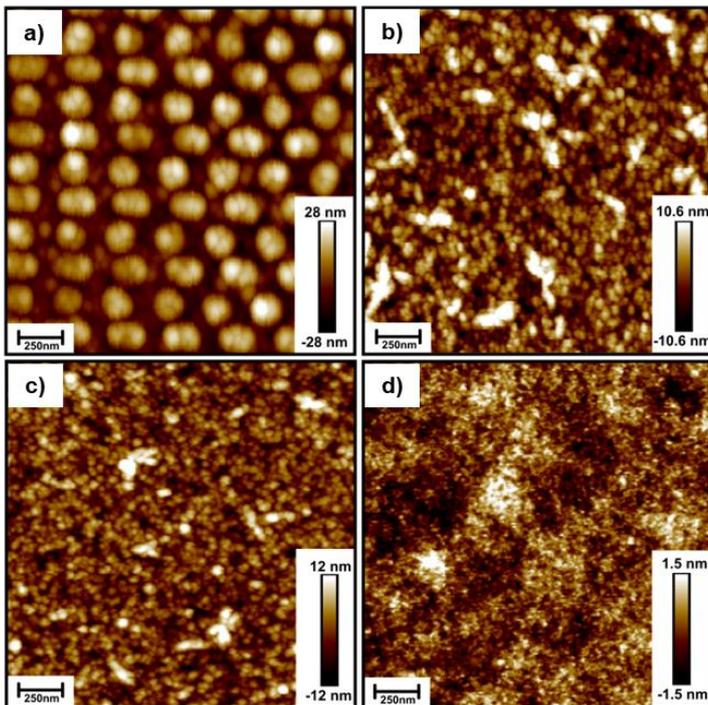


Abbildung 15: AFM Aufnahmen (a) des Al Gitters auf ITO, (b) des Gitters eingebettet in CuSCN (mittlere Rauigkeit 4,2 nm), (c) er CuSCN Schicht auf ITO ohne Gitter (mittlere Rauigkeit 4,2 nm), (d) der ETL Schicht auf Basis der gesamten WOLED Struktur, vgl. Abb. 5 (mittlere Rauigkeit 0,6 nm).

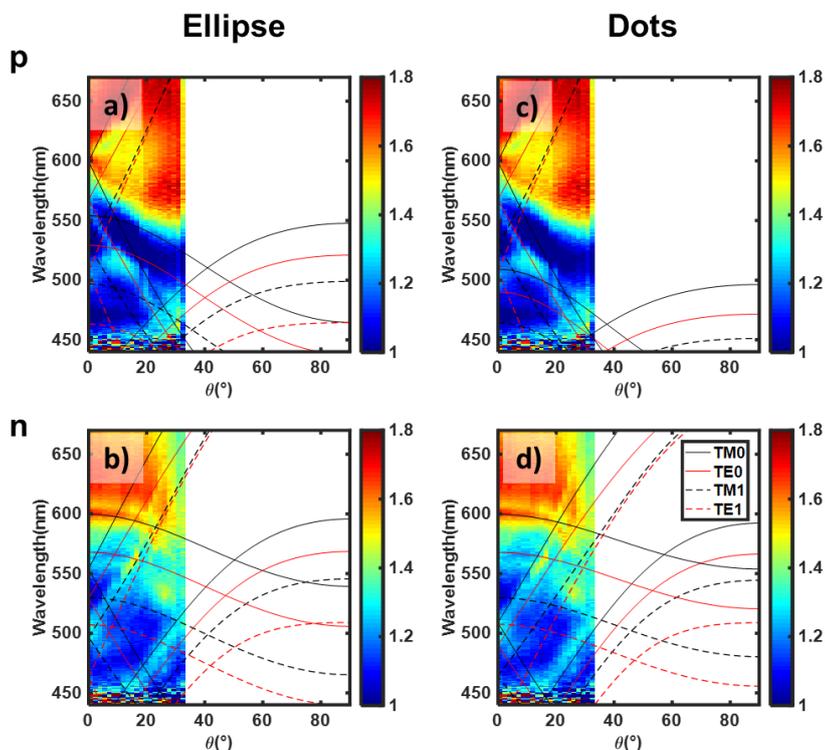


Abbildung 16. Winkelaufgelöste Elektrolumineszenz-Spektren welche durch eine Verkippung des Detektors bezogen auf die beiden Gitterachsen aufgenommen wurden. Die Dispersion der quasigeführten Lichtmoden für die zwei Hauptpolarisationsrichtungen ist in (a) und (b) für das Nanoellipsoidgitter (*ellipse*) und in (c) und (d) für das Nanoscheibengitter (*dots*) dargestellt.

Die Auswirkung des Partikelgitters auf die Effizienz der WOLED spiegeln sich neben der Winkelabhängigkeit selbstverständlich auch in den spannungsabhängigen Stromdichte- als auch Leuchtdichtecharakteristiken, dargestellt in Abbildung 17.a und b. So lässt sich eine deutliche Reduktion der Stromdichte um 31% in Bezug auf das Referenzbauteil erkennen. Dies liegt darin, dass bei der gewählten dichten Gitterstruktur beinahe 18% der ITO-Oberfläche mit Al bedeckt ist. Dies führt ebenfalls zu einer, im Vergleich zur Referenz, um knapp 7% reduzierten Leuchtdichte von 4107 cd m^{-2} . Da diese Reduktion gering ausfällt, lässt sich dennoch durch den Einsatz des Gitters eine Steigerung der Effizienz um 23 % realisieren (Abbildung 17.c). In Hinblick auf die Emissionscharakteristik des Bauteils lässt sich festhalten, dass das Emissionsmaximum von 471 nm im Referenzbauteil zu 621 nm für das Bauteil des Gitters wandert (Abbildung 17.d).

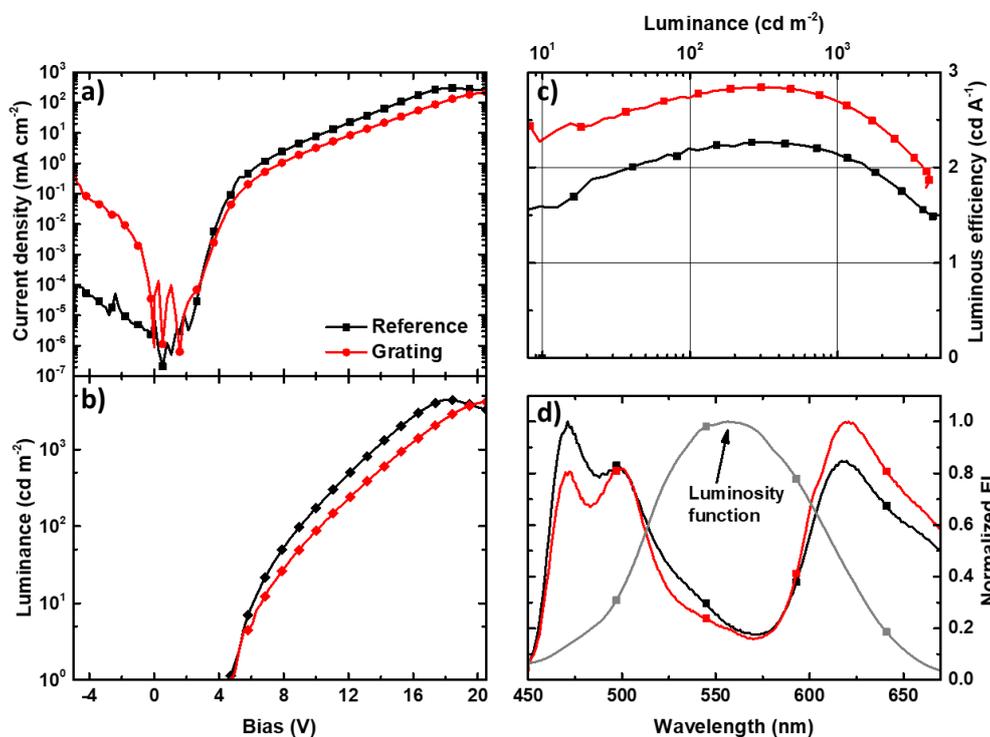


Abbildung 17: OLED Charakteristiken für das Bauteil mit dem verschachtelten Doppelgitter und die unstrukturierte Referenz-OLED. Die (a) Stromdichte- und (b) Leuchtdichte sind in Abhängigkeit von der angelegten Spannung dargestellt. (c) Stromeffizienz in Abhängigkeit von der Leuchtdichte. Die normalisierten Elektrolumineszenz-Spektren beider Bauteile in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Die graue Linie stellt die Augenempfindlichkeitskurve dar.

Der quantitative Einfluss des Partikelgitters lässt sich noch besser in Abbildung 18 erkennen. Hier ist das Verstärkungsspektrum in Abhängigkeit der Wellenlänge dargestellt. Abgesehen von der bereits erwähnten spektral breiten Verstärkung durch die Plasmonenresonanzen im roten Spektralbereich kommt es bei etwa 471 , 501 , 561 und 601 nm zu einer Verstärkung durch die CLR. Durch das ebenfalls dargestellte Extinktionsspektrum lässt sich wieder eine gute Übereinstimmung dieser wellenlängenspezifischen Verstärkung mit entsprechenden Wellenlängen reduzierter Extinktion erkennen.

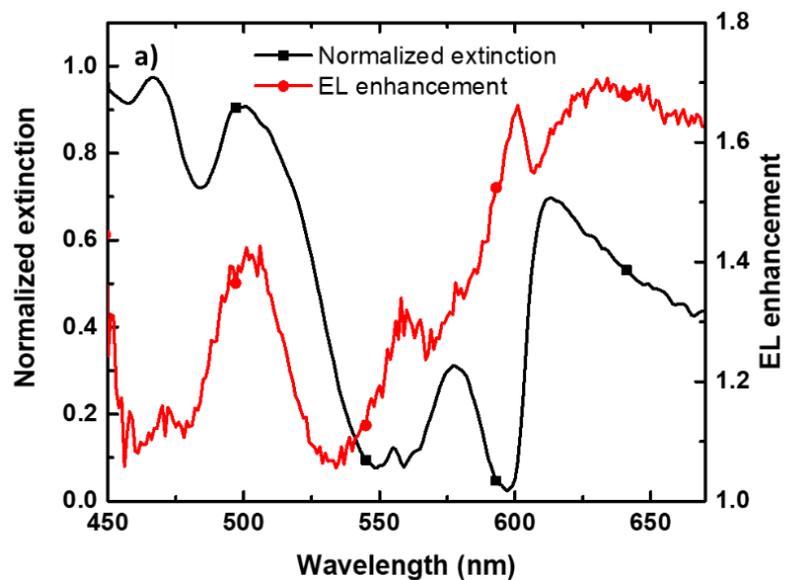


Abbildung 18: Verstärkung der Elektrolumineszenz und gemessene optische Extinktion in Abhängigkeit von der Wellenlänge für ein verschachteltes Doppelgitter basierend auf Nanoscheiben und -ellipsen, normiert auf eine unstrukturierte Referenzprobe.

D. Vorläufige Dissemination der Ergebnisse

Die Ergebnisse des Projektes wurden auf internationalen Konferenzen präsentiert, einzelne Ergebnisse wurden auch schon in Form von wissenschaftlichen Publikationen veröffentlicht, weitere Publikationen befinden sich derzeit in Entstehung. Zudem bot das Projekt 2 StudentInnen die Möglichkeit eine Dissertation durchzuführen, die beide inzwischen positiv abgeschlossen wurden. In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten (geplanten) wissenschaftlichen Disseminationsaktivitäten zusammengefasst.

Typ	Titel	Autoren	Erscheinungsort	Datum
Konferenzbericht	Tuning of the emission color of organic light emitting diodes via smartly designed aluminum plasmonics	Manuel Auer-Berger; Veronika Tretnak; Franz P. Wenzl; Joachim Krenn; Emil J.W. List-Kratochvil	Proc. SPIE 10101, Organic Photonic Materials and Devices XIX, 101010C doi:10.1117/12.2252327	16.02.2017
Publikation	Adjusting the emission color of organic light emitting diodes through aluminum nano disc arrays	Manuel Auer-Berger; Veronika Tretnak; Franz P. Wenzl; Joachim Krenn; Emil J.W. List-Kratochvil	Opt. Eng. 56, 097102, (2017)	19.09.2017
Publikation	Aluminum-nanodisc-induced collective lattice resonances: Controlling the light extraction in organic light emitting diodes	Manuel Auer-Berger; Veronika Tretnak; Franz P. Wenzl; Joachim Krenn; Emil J.W. List-Kratochvil	Appl. Phys. Lett. 111, 173301 (2017)	23.10.2017
Publikation	Superimposed Al nanoparticle gratings: Broadband enhancement of	Manuel Auer-Berger; Veronika Tretnak; Franz P. Wenzel; Joachim Krenn; Emil J.W.	In Vorbereitung	

	organic white light-emitting diodes	List-Kratochvil		
Publikation	Surface lattice resonances in plasmonic nanoparticle arrays: free-space and waveguide coupling	Veronika Tretnak, Harald Ditzbacher, Andreas Hohenau, Manuel Auer-Berger, Joachim R. Krenn	In Vorbereitung	
Publikation	Bright and dark dispersion branches in plasmonic surface lattice resonances	Veronika Tretnak, Harald Ditzbacher, Andreas Hohenau, Manuel Auer-Berger, Joachim R. Krenn	In Vorbereitung	
Dissertation, TU Graz	Improving the external quantum efficiency of organic light emitting diodes by enhanced charge injection and improved light extraction	Manuel Auer-Berger	Abgeschlossen, Dissertation TU Graz 2018	05. Jänner 2018
Dissertation Karl-Franzens-Universität Graz	Collective Resonances in Plasmonic Gratings for Broadband Light Coupling	Veronika Tretnak	Abgeschlossen, Dissertation Karl-Franzens-Universität Graz 2018	13.6.2018

5 Ausblick und Empfehlungen

Auf Basis dieser Ergebnisse kann folgende Schlussfolgerung gezogen werden. Laut dem „2016 OLED Lighting Annual Report“ der Experten von UBI Research (<http://www.ubiresearch.com/2016-oled-lighting-annual-report/>), einem führenden Marktanalysten, ist in dem Segment der organischen Beleuchtungstechnik mit einer jährlichen Wachstumsrate von 66% im Zeitraum 2017-2025 zu rechnen. Ausgehend von einem Marktvolumen von \$135 Millionen im Jahr 2016 würde dies einen Gesamtmarkt von \$1619 Millionen im Jahr 2020 ausmachen. Weiters geht der „Solid State Lighting R&D Plan 2016 des U.S. Department of Energy (<https://energy.gov/eere/ssl/downloads/solid-state-lighting-2016-rd-plan/>) davon aus, dass die Fläche zur Erzeugung von 1000lm Kosten im Bereich von \$50 verursacht. Damit würden alle 2020 verkauften OLED Leuchtpaneel einen Lichtstrom von $32,4 \times 10^9$ lm erzeugen. Es wird weiters nicht erwartet, dass die Effizienz der Paneel bis 2020 maßgeblich steigen wird, weshalb diese bei 100 lm/W anzusetzen ist. Somit wird für den Betrieb der 2020 verkauften Paneel eine elektrische Leistung von 0,32 GW benötigt. Durch Einsatz der in diesem Projekt entwickelten Technologie ergibt sich für den gleichen Lichtstrom eine Reduktion der elektrischen Leistung auf 0,25 GW, was eine Einsparung benötigter elektrischer Energie von 70 MW bedeutet.

Daraus zeigt sich das enorme Potential welches sich aus dem gewählten Lösungsansatz der plasmonischen Verstärkung ergibt. Auf jeden Fall sollte der Ansatz weiterverfolgt und auch weiter optimiert werden.

6 Kontaktdaten

ProjektleiterIn

DI. Dr. Manuel Auer-Berger

JOANNEUM RESEARCH Forschungsgesellschaft mbh, Franz-Pichler Straße 30, 8160 Weiz, Austria

Manuel.Auer-Berger@joanneum.at

www.joanneum.at

Weitere ProjektpartnerInnen

DI. Dr. Christian Sommer

DI. Dr. Franz-Peter Wenzl

JOANNEUM RESEARCH Forschungsgesellschaft mbh, Franz-Pichler Straße 30, 8160 Weiz, Austria

Mag. Dr. Veronika Tretnak,

Univ. Prof. Mag. Dr. Joachim R. Krenn

Institut für Physik, Karl-Franzens-Universität Graz, Universitätsplatz 5, 8010 Graz, Austria

Prof. DI. Dr. Emil J.W. List-Kratochvil

derzeit: Institut für Physik, Institut für Chemie & IRIS Adlershof, Humboldt-Universität zu Berlin,
Brook-Taylor-Straße 6, 12489 Berlin, Germany