

Praxis-Magazin

Elektrolumineszenz in organischen Leuchtdioden

A. Banerji und M. W. Tausch

1 | Einleitung

● Bereits im PdN-ChiS Themenheft „Lumineszenz“ aus dem Jahre 2004 wurde die Bedeutung der Elektrolumineszenz im Zusammenhang des weltweit steigenden Energiebedarfs und der Relevanz für das Schulcurriculum von C. Bohrmann-Linde in [1a] dargelegt. Damals lag der Fokus auf den anorganischen Leuchtdioden – kurz LEDs –, die mittlerweile in vielen Bereichen der Beleuchtungstechnik die Vorherrschaft übernommen haben.

Inzwischen drängt eine neue Generation von Leuchtdioden auf den Markt und findet immer stärkeren Einzug in die Displayindustrie. Die sogenannten OLEDs (organische Leuchtdioden) stehen in Punkto Effizienz und Leuchtkraft ihren anorganischen Vorreitern in nichts nach und heben sich durch ihre einfache Verarbeitung von ihnen ab. Probleme bestehen noch in der Langzeitstabilität, jedoch werden diesbezüglich weltweit Forschungsanstrengungen unternommen.

In diesem Artikel möchten wir in Anknüpfung an die Betrachtungen aus [1a] über einige Ergebnisse vorläufiger experimentell-didaktischer Forschungen zu organischen Leuchtdioden und ihren möglichen Einsatz für den Chemieunterricht berichten.

2 | Grundlagen

● OLEDs verwenden im Gegensatz zu herkömmlichen LEDs keinen anorganischen Emmitter wie z. B. Galliumarsenid, sondern organische Polymere mit Halbleitereigenschaften. Das gemeinsame Strukturmerkmal der entsprechenden Moleküle ist ein ausgedehnt delokalisiertes Elektronensystem. Im einfachsten Fall besteht eine organische Leuchtdiode als Einschichtsystem aus einer

nur wenige Nanometer dicken Polymer-schicht, welche zwischen einer transparenten Anode (meist ITO¹-Glas) und einer Kathode (z. B. Al/Ca/Mg) sandwichartig eingebettet ist (Abb. 1).

Beim Anlegen einer Spannung von wenigen Volt werden anodenseitig Löcher in das HOMO und kathodenseitig Elektronen in das LUMO des Polymers injiziert. Im elektrischen Feld driften die Ladungen durch das halbleitende Polymer aufeinander zu und können unter Fluoreszenz rekombinieren.

Die Wellenlänge des emittierten Lichtes hängt maßgeblich vom HOMO-LUMO-Abstand im Polymer-Molekül und somit von dessen konjugierten Elektronensystem ab. Wird dieses vergrößert, so verringert sich der Energieabstand (Rotverschiebung), wird es entsprechend verkleinert, so erhöht sich der Energieabstand (Blauverschiebung). Somit lassen sich organische Leuchtdioden hinsichtlich ihrer Leuchtfarbe durch chemisches Design der Moleküle maßschneidern.

Die genaueren Betrachtungen der Elementarprozesse in OLEDs sowie die Beschreibung von Mehrschichtsystemen finden sich in [3]. Für eine vertiefte Auseinandersetzung mit den konzeptionellen

Grundlagen der Photochemie wird schließlich auf [4] verwiesen.

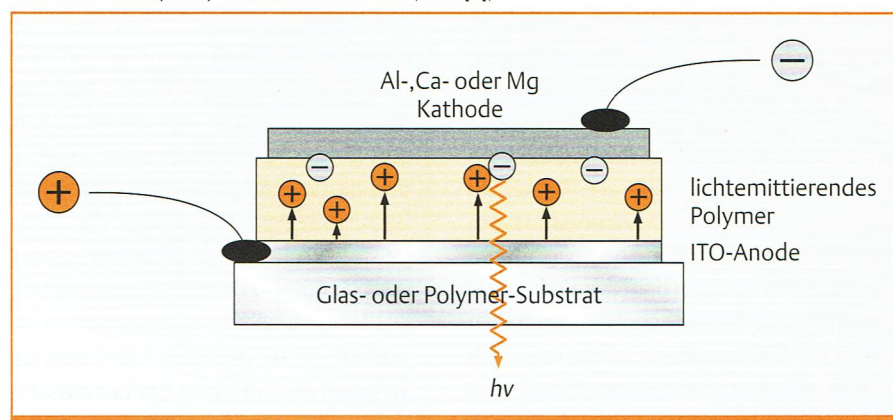
3 | Didaktisches Potenzial

● Auf die Bedeutung des Konzepts vom Grundzustand und elektronisch angeregten Zustand als Basiskonzept für den Chemieunterricht hat C. Bohrmann-Linde bereits in ihrem Artikel [1a] und in ihrem Buchbeitrag [1b] hingewiesen.

Auch der Erklärungsansatz für die Lichterzeugung in organischen Leuchtdioden basiert auf diesem Konzept. Während die Ladungsträgerinjektion und der Ladungstransport elektrochemische Anknüpfungspunkte bieten, ist die Lichtemission nur über die Ausbildung des elektronisch angeregten Zustandes und der Rekombination unter Fluoreszenz oder Phosphoreszenz zu erklären. Das Energiestufenmodell sollte hierfür die Grundlage bilden.

Es zeigt sich also auch bei den OLEDs, dass die Erweiterung des Curriculums um das Basiskonzept vom Grund- und elektronisch angeregten Zustand notwendig ist, wenn Phänomene mit Lichtbeteiligung auf der Teilchenebene erklärt werden sollen. Die Ähnlichkeit zum bekannten Donator-Akzeptor-Basiskonzept sei eingeräumt: Die Aufnahme/

Abb. 1: Funktionsprinzip einer Einschicht-OLED (nach [2])



¹ eine transparente leitfähige Schicht aus Indium-Zinnoxid

Abgabe von Protonen und Elektronen kann der Aufnahme/Abgabe von Energiequanten gegenüber gestellt werden. Dass sich die beiden Konzepte aber nicht decken, wird deutlich, wenn man die Elektrolumineszenz betrachtet: Die Lichtausstrahlung bei der Elektron/Loch-Rekombination ist zwar eine Photonenabgabe, jedoch erfolgt die Ausbildung des elektronisch angeregten Zustandes eben *nicht* durch Photonenaufnahme.

Darüber hinaus stellen die OLEDs als technische Highlights für flache, brillante, energiesparende Displays einen überzeugenden Kontext für obligatorische Inhalte des Chemieunterrichts dar. Der Ladungstransport sowie die Lichtabsorption und -emission kann nur in Molekülen mit delokalisierten Elektronensystemen erfolgen. Damit werden das Basiskonzept Teilchenstruktur-Stoffeigenschaft sowie die Stoffklasse der Aromaten und anderer Moleküle mit konjugierten Doppelbindungen angewendet bzw. erschlossen.

Über die Herstellung der unter 4 beschriebenen Eigenbau-OLEDs lässt sich der Zusammenhang zwischen der Molekülstruktur von Polymeren und ihrer Löslichkeit in verschiedenen Lösemitteln problematisieren. Durch Synthese von organischen Lichtemittern können Reaktionstypen und -mechanismen (z. B. Polymerisationen, elektrophile Substitutionen) der organischen Chemie thematisiert werden.

4 Herstellung einer Eigenbau-OLED

4.1 Ausgangspunkt und Motivation

Ausgangspunkt dieser Entwicklung war eine Bauanleitung für eine organische Leuchtdiode nach einer Vorschrift von Prof. Salbeck [5].

Die OLED besteht aus einem etwa 4 cm² großen ITO-Glas, welches über spin-coating (Aufschleuderverfahren) mit dem Polymer Superyellow^{®2} auf der leitfähigen Seite beschichtet wird. Ein passendes Stück Fahrradschlauch mit einem ca. 5 mm großen Loch in der Mitte wird auf das beschichtete ITO-Glas gelegt und mit einer passenden Kupferplatte mit einer Stärke von etwa 2 mm abgedeckt. Die Konstruktion wird mit Klammern möglichst luftdicht fixiert. Nun wird eine handelsübliche Spritze seitlich durch das Gummi hindurch gestochen

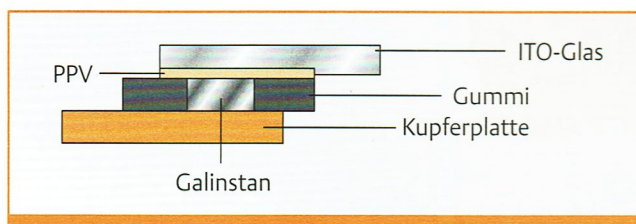


Abb. 2: Schematischer Aufbau der OLED nach Salbeck

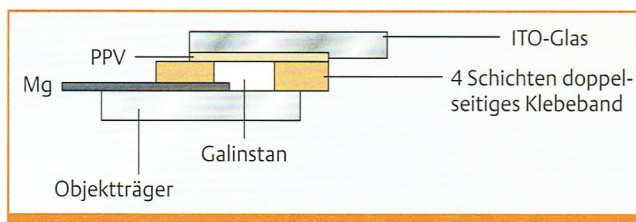


Abb. 3: Schematischer Aufbau der vereinfachten OLED

und Galinstan^{®3} in das Loch füllend gespritzt (Abb. 2).

Schaltet man nun das ITO-Glas als Anode und das Galinstan über die Kupferplatte als Kathode und legt eine Spannung von etwa 12 V an, so leuchtet der Emissionskreis deutlich in gelb-grüner Farbe.

Hinweis: Beim Anschluss einer Krokodilklemme an das ITO-Glas empfiehlt es sich, einen Streifen Alufolie oder Magnesium zwischen zu klemmen, um die Kontaktfläche zum ITO zu vergrößern.

4.2 Zielsetzung

Ausgehend von der Salbeck-OLED war die Idee, diese so stark zu vereinfachen, dass sie unter schultypischen Bedingungen nachgebaut werden kann. Im Einzelnen heißt das:

1. *Vereinfachung des Gesamtaufbaus:* Bei der Konstruktion soll auf Gummi und Klammern (vgl. Video unter [5]) verzichtet werden. Der gesamte Aufbau der OLED soll schneller und mit weniger Aufwand möglich sein.
2. *Ersatz der Kupferplatte als Kathodenzuleitung:* Kupferplatten gehören nicht zum Standardsortiment von Schulen und sind kostspielig. Daher soll eine alternative Zuleitung mit schulüblichen Materialien entwickelt werden.
3. *Alternative Beschichtung zum spin-coating:* Die Kosten für eine Spin-coating-Vorrichtung liegen bei mehreren Tausend Euro. Daher soll nach einer alternativen Beschichtungstechnik geforscht werden.
4. *Ersatz des Galinstan[®] als Kathodenmaterial:* Galinstan[®] kann nicht über gängige Bezugsquellen erhalten werden und stellt einen Kostenfaktor dar. Es soll daher nach alternativen Kathodenmaterialien gesucht werden.

5. *Ersatz des Superyellow[®] als Emitterpolymer:* Superyellow[®] kann nicht über gängige Bezugsquellen erhalten werden und stellt einen Kostenfaktor dar. Es soll daher nach alternativen Emitterfarbstoffen gesucht werden.

4.3 Bisherige Ergebnisse

4.3.1 Vereinfachung des Gesamtaufbaus der OLED

Das Gummistück konnte durch doppelseitiges Klebeband (der Firma TESA) ersetzt werden. Um jedoch das Galinstan[®] hineinspritzen zu können, müssen vier Schichten des Klebebands aufeinander geklebt werden. Mit einem Locher kann bequem das Loch in die Klebebandschicht gestanzt werden. Dadurch, dass das Klebeband sowohl am ITO-Glas als auch an der Kupferplatte haftet, kann auf die Klammerung verzichtet werden (Abb. 3 und 4).

4.3.2 Eine alternative Kathodenzuleitung

Die Kupferplatte konnte durch einen Objekträger ersetzt werden, der mit einem blank polierten Magnesiumstreifen für die elektrische Leitfähigkeit versehen ist. Der Magnesiumstreifen wird so angebracht, dass er in das Loch im Klebeband hineinragt (Abb. 3). Die auf diese Weise hergestellte OLED zeigt eine außerordentlich gute Lumineszenz (Abb. 4 siehe S. 51).

Eine ausführliche und bebilderte Bauanleitung für unsere OLED findet sich in der Online-Ergänzung unter [6].

Hinweis: Der Objekträger kann durch eine Klebebandschicht ersetzt werden, dann ist die Injektion des Galinstans[®] auch von der Rückseite der OLED aus möglich. Hier gehört jedoch sehr viel Fingerspitzengefühl dazu, da bereits die kleinste Berührung zwi-

² Handelsname des Emitterfarbstoffes auf Basis von Poly (p-Phenyl-Vinyl) (PPV) der Firma Merck (Frankfurt a. M.)

³ Handelsname der eutektischen Legierung aus Ga, In, Sn der Firma Geratherm (Geschwenda)

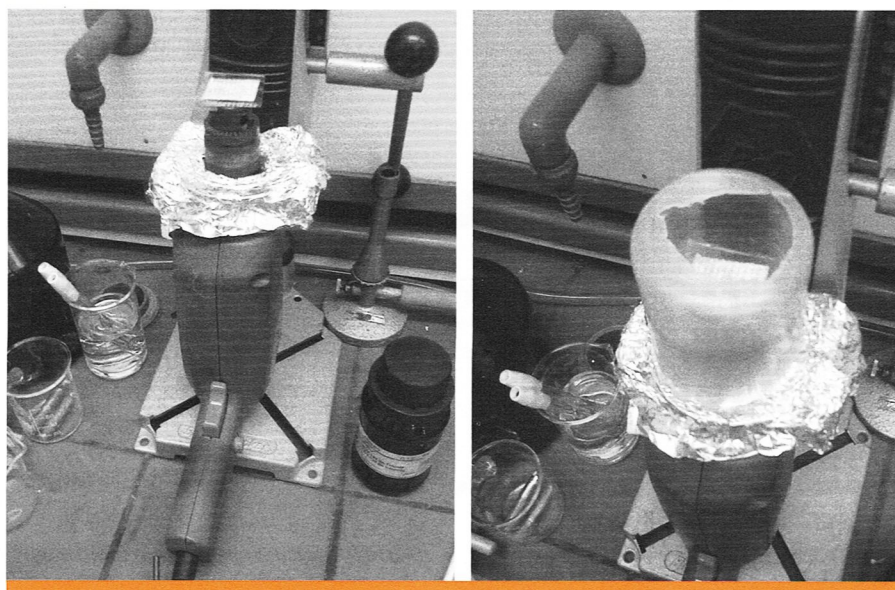


Abb. 5: Selbstkonstruierte Spin-coating-Vorrichtung

schen Kanüle und Polymer zu Fehlstellen und somit zum Ausfall der OLED führt.

4.3.3 Eine alternative Spin-coating-Vorrichtung

Eine große Herausforderung stellte die Suche nach einem alternativen Beschichtungsverfahren dar. Ausprobiert wurden Dippen, Rakeln und Pinseln, jedoch lieferte keine der genannten Verfahren bislang ein so zufrieden stellendes Ergebnis wie das Aufschleuderverfahren.

Schließlich wurde nach einer alternativen Spin-coating-Vorrichtung gesucht und eine Lösung mit einer umfunktionierten Bohrmaschine gefunden. Dafür wird die Bohrmaschine ohne Aufsatz umgekehrt-senkrecht in einen Bohrmaschinenständer (ab 20 Euro im Onlinehandel) eingespannt. Eine ausgediente Spritzflasche wird zu einem Rohr zugeschnitten und dient als Spritzschutz (Abb. 5). Mit Hilfe von doppelseitigem Klebeband wird das ITO-Glas

auf das Bohrfutter fixiert und mit einigen Tropfen der Polymerlösung versehen. Sofort wird die Bohrmaschine in Betrieb genommen und für ca. 20 bis 30 Sekunden geschleudert (Spritzschutz nicht vergessen!). Die verwendete Bohrmaschine hatte eine Drehzahl von 3000 U/min.

Hinweis: Da sich das ITO-Plättchen während des Schleudervorgangs lösen könnte, wird dringend empfohlen, im Abzug zu arbeiten und eine Schutzbrille zu tragen.

4.3.4 Alternative zum Galinstan®

Wichtig bei der Wahl der Kathode ist die Austrittsarbeit. Diese muss in der Nähe der LUMO-Energie des Polymers liegen, um die Injektionsbarriere für die Elektronen so klein wie möglich zu halten.

Bislang wurden mit Galinstan® die mit Abstand besten Ergebnisse in Hinblick auf Leuchtkraft, Leuchtfläche und Handhabbarkeit erreicht. Als Alternative wurden Lithium, Aluminium, Magnesium, Zinn, Kupfer sowie

das Woodsche Metall untersucht. Das Lithium zeigte als einziges Metall Potenzial, um als Kathodenmaterial für unsere OLED zu fungieren. Allerdings waren die Ergebnisse sehr unstetig und die Leuchtkraft und Leuchtfläche weitaus schlechter zu bewerten als bei den Dioden mit Galinstan®.

Auch bei der Praktikabilität behält das Galinstan® seine Nase vorn, da es das einzige der untersuchten Materialien ist, das bei Raumtemperatur flüssig ist und somit bequem mit der Spritze injiziert werden kann. Eine flüssige Kathode hat zudem den großen Vorteil, dass ein optimaler ohmscher Kontakt zwischen den Atomen der Kathode und den Molekülen des Emitterpolymers erreicht wird und dadurch die Injektion der Elektronen begünstigt ist.

4.3.5 Alternative zum Superyellow®

Die Forschungen zu möglichen Alternativen für den Emitterfarbstoff Superyellow® stehen noch aus.

5 Multimediale Ergänzung

● Nachfolgend möchten wir eine Flash-Animation vorstellen, die im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde und einen Beitrag zum Verständnis und zur Deutung der elementaren Prozesse in einer organischen Leuchtdiode leisten soll [7].

Die Animation zeigt im Modell den Querschnitt einer organischen Leuchtdiode, wie sie von uns entwickelt wurde. Aus didaktischen Gründen wurden Glassubstrat, Kathodenzuleitung und Klebeband weggelassen, da diese Komponenten nicht an den elementaren Prozessen beteiligt sind und als störend empfunden werden könnten (Abb. 6).

Die Polymerschicht ist mit den Strukturen der Moleküle versehen und somit besonders hervorgehoben, da sich hier die wesentlichen Elementarprozesse (Injektion, Transport, Rekombination) abspielen. Mit einem Schaltknopf kann zwischen einer stark vereinfachten und einer realitätsnahen Modelldarstellung der Polymerschicht gewechselt werden.

Die Animation kann mit einem „Hauptschalter“ gestartet werden und zeigt, wie Elektronen aus der Spannungsquelle über die Kathode und den Galliumatomen in das Polymer injiziert werden. Anodenseitig lässt sich beobachten, dass Elektronen aus dem Polymer in das ITO injiziert werden, welche sich zum positiven Pol der Batterie bewegen. Die verbliebene positive Ladung und

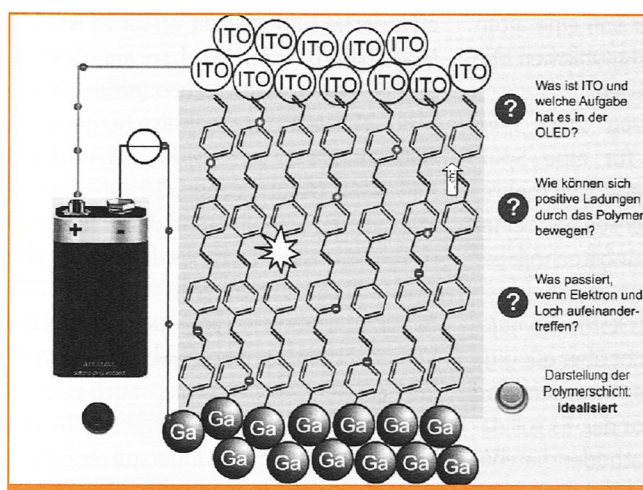


Abb. 6: Screenshot der Animation zur Deutung der Elektrolumineszenz in einer organischen Leuchtdiode

die injizierten Elektronen wandern nun im Polymer entlang dem konjugierten Doppelbindungssystem und treffen mittig aufeinander und rekombinieren unter Lichtemission.

Die einzelnen Elementarprozesse Injektion, Transport und Rekombination lassen sich durch Schaltknöpfe detaillierter und auf höheren Abstraktionsebenen darstellen. In der realitätsnahen Variante kann man zudem Elektronen-Hüpfprozesse zwischen Polymermolekülen sowie strahlungslose Deaktivierungsvarianten beobachten.

6 | Ausblick

Die bisherigen Ergebnisse zeigen, dass man in der Schule eine OLED herstellen kann, insofern man über ITO-Glas, Superyellow® und Galinstan® verfügt. Diese Materialien werden wir in Kürze für interessierte Chemielehrerinnen und -lehrer zur Verfügung stellen⁴.

Diese Zwischenergebnisse und bereits entwickelten Materialien sollen ermutigen, sich

weiter mit dem Thema OLED für den Chemieunterricht zu beschäftigen.

Im Rahmen dieser Arbeit wird weiter nach Alternativen zu den schwer zugänglichen Materialien geforscht. Auch die didaktischen Hilfsmaterialien (Flash-Animationen, Arbeitsblätter etc.) sollen erweitert werden. So ist geplant, die vorgestellte Animation in eine Gesamtlerneinheit zum Thema Lumineszenz (Photo-, Chemo- und Elektrolumineszenz) zu integrieren.

Darüber hinaus werden verschiedene Möglichkeiten der curricularen Integration entwickelt. Sie reichen von kurzen Bausteinen, die an Pflichtinhalte des regulären Unterrichts anknüpfen bis zu umfangreichen, interdisziplinären Lernsequenzen, die sich für Projektwochen und Arbeitsgemeinschaften eignen.

Literatur

- [1] a) C. Bohrmann, M. W. Tausch, Von der Elektrolyse zur Leuchtdiode – Elektrolumineszenz im Chemieunterricht. PdN-ChiS, 53 (3), 12 (2004); b) C. Bohrmann-Linde in M. Tausch, M. v. Wachtendonk (Hrsg.) Chemie 2000+ Sek. II, C. C. Buchner, Bamberg 2007
[2] A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, Elektrolumineszierende konjugierte Polymere – Polymere erstrahlen in neuem Licht, Angew. Chem., 110, 420 (1998)

[3] J. Salbeck, T. Gerloff, Elektrolumineszenz – Wissenschaftliche Grundlagen und Highlights. PdN-ChiS, 53 (3), 8 (2004)

[4] W.-D. Stroher, Die konzeptionellen Grundlagen der Photochemie. PdN-ChiS, 40 (4), 15 (1991)

[5] <http://www.chemiedidaktik.uni-wuppertal.de/material/interactive/index.htm> > Licht aus Strom: Elektrolumineszenz

[6] <http://www.chemiedidaktik.uni-wuppertal.de/material/interactive/index.htm> > Bauanleitung für eine Eigenbau-OLED

[7] <http://www.chemiedidaktik.uni-wuppertal.de/material/interactive/index.htm> > Elementarprozesse in der OLED

Dank

Wir danken der Firma Merck für die Bereitstellung des Emittierfarbstoffes Superyellow® und der Firma Geratherm für die Bereitstellung von Gallinstan®. Dem Fonds der chemischen Industrie FCI danken wir für die Förderung der curricularen Innovationsforschung an der Bergischen Universität Wuppertal.

Anschrift der Verfasser

Amitabh Banerji und Prof. Dr. Michael W. Tausch, Bergische Universität Wuppertal, Chemie und ihre Didaktik, Gaußstr. 20, 42119 Wuppertal, E-Mail: a.banerji@uni-wuppertal.de
E-Mail: mtausch@uni-wuppertal.de

⁴ vgl. Chemikalien für unsere Partnerschulen unter www.chemiedidaktik.uni-wuppertal.de