

Titel der Einreichung:

**New Emitters for OLEDs: The Coordination- and Photo-
Chemistry of Mononuclear Neutral Copper(I) Complexes**

Dr. Larissa Bergmann

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

Institut für Organische Chemie,

Fachrichtung: Organische Chemie

Abschluss der Promotion: 17.04.2015

Erhalt des Dokortitels: 18.03.2016

Kontakt Daten:

Anschrift: Institut für Organische Chemie
Fritz-Haber-Weg 6
Campus Süd
Geb. 30.42
76131 Karlsruhe

Exposé

Angesichts eines Anteils von 19% des weltweiten Energiebedarfs für Allgemeinbeleuchtung wird die Relevanz von effizienten Beleuchtungsmitteln und einer ressourcenschonenden Produktion deutlich. Neben anorganischen LEDs, die in den letzten Jahren die bisher üblichen Glühbirnen und Energiesparlampen ersetzen, stellen organische Leuchtdioden (OLEDs) eine attraktive Technologie dar, die großflächige und energiesparende Beleuchtung ermöglicht. Anwendung finden OLEDs im Beleuchtungssektor wie auch in Displays für Mobiltelefone, Tablets und u.a. den Automobilbereich dank ihrer hohen Energieeffizienz.



Abbildung 1. Wandel im Beleuchtungssektor: Glühbirne (Skizze aus dem Patent von Thomas A. Edison), Halogenlampe, Leuchtstoffröhre, LEDs im Design einer traditionellen Glühbirne, WOLED-Panel.

Jedoch werden bisher hauptsächlich Emittiermaterialien basierend auf dem Element Iridium zur Generation von Licht aus Strom verwendet. Neben dem sehr seltenen natürlichen Vorkommen dieser Materialien können sie nach heutiger Technologie nicht aus Displays recycelt werden. Die Notwendigkeit, neue Emittiermaterialien zu entwickeln um die noch junge Technologie der OLEDs umweltschonender zu machen, stellt für mich als Chemiker eine sehr hohe Motivation dar. So standen in meiner Promotion Kupferkomplexe als ressourcenschonende Alternative zu den bisher üblichen Iridiumverbindungen im Fokus. Sie sind aufgrund ihrer hohen Emissionsquantenausbeuten und der Einstellung der Emissionsfarbe durch Ligandenvariation in den Fokus der Forschung gerückt. In den letzten Jahren beschleunigte weiterhin das Potential der thermisch aktivierten, verzögerten Fluoreszenz (TADF) die Entwicklung und Untersuchung von Emittiermaterialien auf Basis von Kupfer.

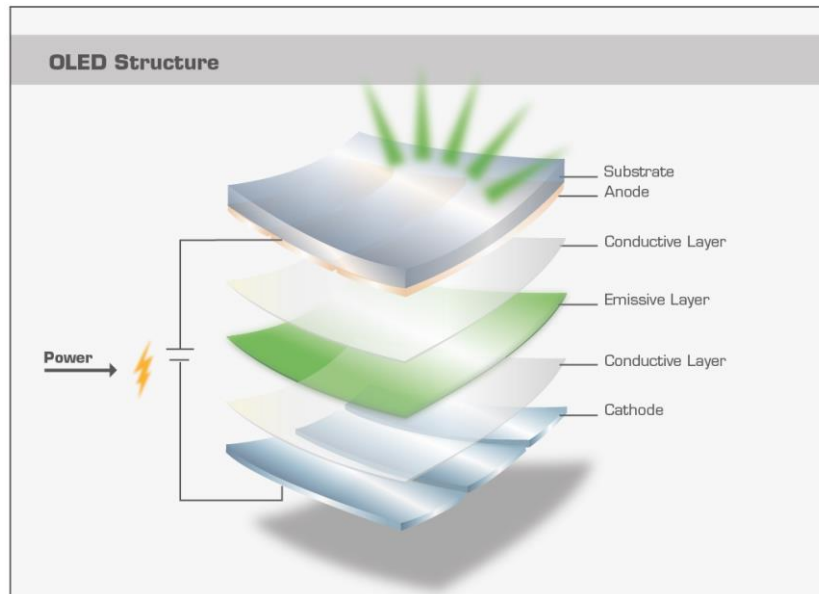


Abbildung 2 (nach CYNORA GmbH). Aufbau und Funktionsweise einer organischen Leuchtdiode: Im laufenden Betrieb wandern Elektronen von der Kathode (Ca/Al) und Löcher von der Anode (ITO) durch das Bauteil und rekombinieren in der Emissionsschicht unter Bildung eines Exzitons, das nachfolgend ein Emittermolekül anregt und unter der Emission von Licht deaktiviert wird.

In meiner Dissertation „New Emitters for OLEDs: The Coordination- and Photo-Chemistry of Mononuclear Neutral Copper(I) Complexes“ fokussierte ich mich auf die neue Klasse der einkernigen, neutralen Kupferkomplexe, die zu Beginn der Arbeit kaum untersucht waren. Dabei entwickelte und charakterisierte ich eine Vielzahl von lumineszierenden, neuartigen Verbindungen und konnte durch umfassende (zeitaufgelöste) spektroskopische Untersuchungen dieser Materialien ein tieferes Verständnis der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen erreichen.

Zunächst wurde das Koordinationsverhalten von Kupfer mit bidentaten Pyridinamid-Liganden sowie von Phosphanen mit verschiedener Zähligkeit und unterschiedlichen Bisswinkeln systematisch untersucht, sodass Voraussagen über die bevorzugten Koordinationsmotive mit den entsprechenden Liganden gemacht werden konnten. Insbesondere das Bisphosphan DPEPhos hat sich als guter Kandidat für einkernige neutrale Kupferkomplexe der Form $[(N^N)Cu(DPEPhos)]$ erwiesen. Diese zeigen herausragende Emissionseigenschaften mit Quantenausbeuten bis zu 78%. Die photophysikalischen Eigenschaften eines Materials wie Emissionsfarbe, -quantenausbeute (PLQY) und Emissionsabklingzeiten bestimmen maßgeblich die Funktion und die Eigenschaften der organischen Leuchtdiode. Mithilfe von DFT Rechnungen konnte die Emission der neutralen Komplexe als (ML+IL)CT-Übergang charakterisiert werden, der stark von den elektronischen Eigenschaften des N^N -Liganden beeinflusst wird.

Der vielversprechendste Kandidat, basierend auf Pyridin-tetrazolat, hinsichtlich Emissionsquantenausbeute, hoher Oxidations- und thermischer Stabilität, wurde weiterhin durch verschiedene Modifikationen des Bisphosphans und des Tetrazolat-Liganden variiert. Anhand der Untersuchung zahlreicher Komplexe mithilfe von Absorptions- und Emissionsspektroskopie, unterstützt durch theoretische Berechnungen und elektrochemische Methoden, konnte so ein tieferes Verständnis der sterischen und elektronischen Eigenschaften der Liganden auf die Komplexemission erreicht werden.

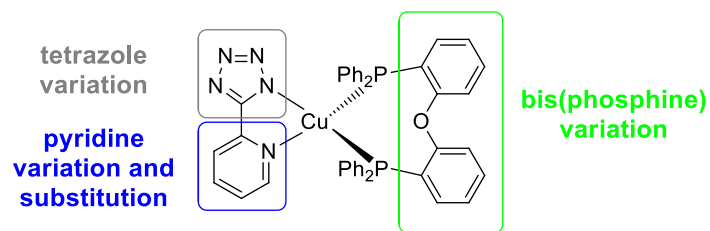


Abbildung 3. Variationsmöglichkeiten der Modellverbindung [(PyrTet)Cu(DPEPhos)] um den Einfluss der Liganden auf die photophysikalischen Eigenschaften zu untersuchen (Dissertation L. Bergmann).

Zudem konnte ich im Rahmen eines Forschungsprojektes an der Universität St. Andrews, Großbritannien, den Mechanismus der thermisch aktivierten, verzögerten Fluoreszenz an einem Modellkomplex mithilfe zeitaufgelöster Spektroskopie im Pico-, Nano- und Mikrosekundenbereich aufklären. Es wurde dabei zum ersten Mal die Intersystem Crossing Rate eines lumineszierenden Kupferkomplexes im Festkörper mithilfe zeitaufgelöster Photolumineszenzspektroskopie im Picosekunden-Bereich bestimmt. Dies legt den Grundstein für Materialdesign-Regeln für kurze Emissionsabklingzeiten, die die Effizienz und Langlebigkeit von OLED-Bauteilen maßgeblich beeinflussen. Die Ergebnisse dieser Arbeiten wurden u.a. in dem Journal Science Advances veröffentlicht.

Mit meiner umfassenden Promotionsarbeit zu neuartigen, ressourcenschonenden Emittmaterialien als Grundstein für effiziente Lichterzeugung in Display- und Beleuchtungsanwendungen möchte ich zur Weiterentwicklung von OLEDs hinsichtlich Effizienz und Langzeitstabilität, und insbesondere umweltschonenden Emittmaterialien beitragen. Die Möglichkeit, eine neue Materialklasse zu entwickeln, deren Eigenschaften durch umfassende Untersuchungen zu verstehen,

und eine direkte Rückkopplung zur Anwendung zu bekommen reizte mich an der Materialforschung besonders.

Die Arbeit wurde im Zeitraum November 2011 bis April 2015 in einer Industriekooperation mit meiner Universität durchgeführt. Die Ergebnisse fanden direkt Anwendung in dem Design von Materialien für organische Leuchtdioden und ihrer spektroskopischen Charakterisierung, und sind insbesondere für die Reduzierung der Emissionsabklingzeiten und damit zur Steigerung der OLED-Lebensdauer bedeutend.