

Characterization and Modelling of the Emission Zone and Exciton Dynamics in Doped Organic Light-Emitting Diodes

Thèse N° 9697

Présentée le 20 septembre 2019

à la Faculté des sciences et techniques de l'ingénieur
Unité de rattachement pour scientifiques IMX
Programme doctoral en science et génie des matériaux

pour l'obtention du grade de Docteur ès Sciences

par

Markus REGNAT

Acceptée sur proposition du jury

Prof. C. Ludwig, président du jury
Prof. F. Nüesch, Prof. B. Ruhstaller, directeurs de thèse
Prof. S. Reineke, rapporteur
Dr C. Pflumm, rapporteur
Prof. M. K. Nazeeruddin, rapporteur

2019

Abstract

Only recently organic light-emitting diode (OLED) technology has successfully managed the transition from research labs into the consumer market, taking a 60% share of the global mobile display market in 2018. The latest discovery of thermally activated delayed fluorescence attracted a lot of attention in research and industry due to the potential to fabricate fluorescence-based OLEDs with high efficiencies comparable to the currently used phosphorescence-based OLEDs, but with the advantage of possibly cheaper and more sustainable emitter materials (no Ir-, Pt-complexes).

For achieving high efficiencies in OLEDs, a substantial number of layers and interfaces of the multilayer stack have to be optimized. A particularly important role is assigned to the emission layer within which light is generated by charge recombination and subsequent energy transfer and radiative decay of excitons. The understanding of charge recombination and exciton dynamics and the determination of the position of light generation are essential for the fabrication of modern OLEDs and are the goal of this thesis. Therefore two different OLED types, phosphorescence-based OLEDs and state-of-the-art TADF exciplex host OLEDs incorporating a fluorescent emitter, are studied by electro-optical characterization and device modelling.

In a first step the emission zones are determined and analyzed by angle-dependent steady-state measurements at different biases and optical simulations. In both OLED types split emission zones are obtained with densities of emissive excitons that decay away from both emission layer interfaces toward the center. For the phosphorescence-based OLEDs an additional bias-dependence of the split emission zone is observed, meaning that at low bias the main emission is located at the cathode side and shifts to the anode side for increasing bias. In a second step, with transient EL decay measurements and electro-optical simulations the split emission zones are correlated to an EL peak appearing after OLED turn-off. To study the influence of the emission zone and the exciton dynamics on the OLED efficiency an electro-optical device model is established to reproduce the experimentally obtained measurement data. As the model includes charge carrier dynamics, light outcoupling and time- and position-dependent exciton processes, such as the formation, diffusion, transfer, decay and quenching, the physical mechanisms in the OLEDs are elucidated. For the phosphorescence-based OLED a surprising current efficiency increase of up to 60% for increasing bias as well as a subsequent decrease is explained with the shift of the emission zone and its influence on exciton quenching and light outcoupling. Similarly, for the TADF exciplex host OLEDs a model parameter study illustrates promising EQE enhancement routes, which could lead to

Abstract

EQEs as high as 42%.

This thesis emphasizes the need of accurate knowledge of the emission zone and its bias-dependence due to its potentially strong influence on the OLED efficiency and its importance for the optimization of the OLED layer stack. In addition, this thesis shows that full electro-optical device modelling (including electrons, excitons and photons) combined with advanced electro-optical characterization techniques is crucial for elucidating the physical mechanisms in state-of-the-art OLEDs as well as for the prediction of promising routes for future efficiency enhancements.

Kurzbeschreibung

Erst in jüngster Zeit hat die organische Leuchtdioden (OLED) Technologie den Übergang von den Forschungslaboren in den Verbrauchermarkt erfolgreich gemeistert und erreicht einen Anteil von 60% am weltweiten Handy-Displaymarkt im Jahr 2018. Die aktuelle Entdeckung der thermisch aktivierten verzögerten Fluoreszenz (TADF) erregte in Forschung und Industrie große Aufmerksamkeit, da damit auf Fluoreszenz basierte OLEDs mit hohen Wirkungsgraden hergestellt werden können. Diese sind vergleichbar mit den derzeit verwendeten auf Phosphoreszenz basierten OLEDs, haben aber den Vorteil, dass in ihnen möglicherweise billigere und nachhaltigere Emittiermaterialien (keine Ir-, Pt-Komplexe) verbaut werden können.

Um hohe Wirkungsgrade in OLEDs zu erreichen muss eine erhebliche Anzahl von Schichten und Schnittstellen des Mehrschichtsystems einer OLED optimiert werden. Eine besonders wichtige Rolle kommt der Emissionsschicht zu, in der durch Ladungsrekombination und anschließende Energieübertragung und Strahlungsabbau von Exzitonen Licht erzeugt wird. Das Verständnis dieser Exzitonen-Dynamik und die Bestimmung der genauen Position der Lichterzeugung sind für die Herstellung hocheffizienter OLEDs unerlässlich und sind das Ziel dieser Arbeit. Dazu werden zwei verschiedene OLED-Typen - Phosphoreszenz basierte OLEDs und Fluoreszenz basierte TADF-Exciplex-Host OLEDs - durch elektro-optische Charakterisierung und Bauteilmodellierung untersucht.

In einem ersten Schritt werden dazu die Emissionszonen durch winkelabhängige Messungen bei verschiedenen angelegten Spannungen und optische Simulationen bestimmt und analysiert. Für die beiden untersuchten OLED-Typen lässt sich eine geteilte Emissionszone mit abnehmendem Emissionsprofil von beiden Seiten der Emissionsschicht zum Zentrum hin feststellen. Für die auf Phosphoreszenz basierten OLEDs ist zusätzlich eine Spannungsabhängigkeit der geteilten Emissionszone beobachtet worden, d.h. bei niedrigen Spannungen befindet sich die Hauptemission auf der Kathodenseite und verschiebt sich mit Erhöhen der Spannung auf die Anodenseite der Emissionsschicht. In einem zweiten Schritt konnten mit transienten Elektrolumineszenzmessungen und elektro-optischen Simulationen die vorher gemessenen geteilten Emissionszonen in Verbindung gebracht werden mit einem kurzzeitig auftretenden Lichtanstieg nach dem Ausschalten der OLED. Um den Einfluss der Emissionszone und der Exzitonen-Dynamik auf den OLED-Wirkungsgrad zu untersuchen ist ein elektro-optisches Bauteilmodell erstellt worden um die experimentell gewonnenen Messdaten nach zu simulieren. Da das Modell die Ladungsträgerdynamik, die Lichtauskopplung und die zeit- und positionsabhängigen Exzitonen-Prozesse wie Exzitonen-Bildung, -Diffusion, -Transfer, -Zerfall und -Auslöschung simulieren kann, konnten damit die physikalischen Mechanismen

Abstract

in den untersuchten OLEDs erklärt werden. Bei den auf Phosphoreszenz basierten OLEDs konnte ein überraschender Anstieg der Lichtausbeute von bis zu 60% bei Erhöhung der angelegten Spannung zurückgeführt werden auf die Verschiebung der geteilten Emissionszone und ihrem Einfluss auf die Exzitonenauslöschungsprozesse sowie auf die Lichtauskopplung. Bei den Fluoreszenz basierten TADF-Exciplex-Host OLEDs konnte mit einer Modellparameterstudie vielversprechende Verbesserungsmöglichkeiten aufgezeigt werden, die zusammengenommen einen Wirkungsgrad von bis zu 42% ermöglichen könnten.

Diese Arbeit betont somit die Notwendigkeit einer genauen Kenntnis der Emissionszone und deren Spannungsabhängigkeit aufgrund des potenziell starken Einflusses auf den Wirkungsgrad der OLED und ihrer Bedeutung für die Optimierung des OLED-Mehrschichtsystems. Darüber hinaus zeigt diese Arbeit, dass die vollständige elektro-optische Bauteilmodellierung (einschließlich Ladungsträgedynamik, Exziton-Prozesse und Lichtauskopplung) in Kombination mit fortschrittlichen elektro-optischen Charakterisierungstechniken entscheidend für die Erklärung der physikalischen Mechanismen in OLEDs sowie zum Aufzeigen vielversprechender Wege für zukünftige Effizienzsteigerungen ist.