

Diss. ETH NO. 20876

# **Numerical Methods for Comprehensive Characterization of Charge Transport in Organic Light-Emitting Devices**

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

for the degree of

Doctor of Sciences

presented by

EVELYNE KNAPP

Dipl. Rech. Wiss. ETH

born April 11, 1981

citizen of Neftenbach ZH

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Ralf Hiptmair, examiner

Prof. Dr. Reinder Coehoorn, co-examiner

Prof. Dr. Beat Ruhstaller, co-examiner

2013

# Abstract

While OLEDs are entering the market as a disruptive technology for flat panel displays and solid state lighting, their device operation cannot yet be described to a satisfactory level due to a lack of physical model ingredients and efficient numerical methods focussed on this technology. In this thesis, a 1 dimensional (1D) continuum model for charge transport in organic light-emitting devices is presented. It allows for the simulation of advanced characterization experiments such as current-voltage curves, dark injection transient currents and impedance spectroscopy that are performed for the comprehensive description of organic semiconductor devices. With this model measurements can be analyzed and material parameters are extracted using suitable fitting algorithms. Further, extracted mobility values in transient and steady-state experimental setups are investigated and compared. In a second step an extension to a large-area OLED model is proposed. For the 1D model the semiconductor equations enhanced with the ingredients for organic semiconductor materials lead to strongly coupled partial differential equations since the highly nonlinear form of the mobility as a function of the local carrier concentration and field and the charge carrier dependent diffusion in disordered materials cause additional couplings between the Poisson equation and the continuity equations for electrons and holes. The equations are solved in a coupled manner with the Newton algorithm in the steady-state for the calculation of current-voltage curves. The time-dependent solution of the drift-diffusion equations serves as basis for the simulation of dark injection transient currents measurements.

A local sensitivity analysis is performed to investigate the impact of model parameters on the simulation result. With a nonlinear least square approach material parameters of the model can be extracted from measured current-voltage curves at different temperatures and thicknesses of the organic semiconductor layer. A novel approach to fit parameters from current-voltage curves is proposed which leads to a reduced number of model parameters.

In a next step, we present a comprehensive numerical impedance spectroscopy analysis of an organic semiconductor device. A physical model that considers localized states is combined with a space- and frequency-resolved numerical framework. We study the details of the frequency-dependent capacitance of an electron-only device and distinguish different trapping regimes depending on the parameters. Depending on the choice of the trapping parameters, a capacitance rise at low frequency is observed. The extraction of the characteristic temperature of the exponential of the trap density of states (DOS) by a simplified method by T. Okachi, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito [Appl. Phys. Lett. **94**, 043301(2009)] is investigated.

Further, we present an analysis of charge mobility determination methods for the steady as well as the transient state and investigate shallow charge traps with respect to their dynamic behavior.

We distinguish between fast and slow trap states in our numerical model corresponding to two characteristic regimes. The two regimes manifest themselves in both impedance spectroscopy (IS) and dark injection transient current (DITC). Further we investigate the charge mobility obtained from dynamic simulations and relate it to the extracted charge mobility from steady-state current-voltage curves. To demonstrate the practical impact of these regimes, we apply our numerical model to the DITC that have commonly been used to determine the charge mobility in organic semiconductor devices. The obtained results from DITC studies strongly depend on the measurement conditions. We therefore analyze the measurements of reference [T. Esward, S. Knox, H. Jones, P. Brewer, C. Murphy, L. Wright and J. Williams, *J. App. Phys.* **109**, 093707 (2011)] and reproduce the effects of varying pulse off-times on the transient current qualitatively. Thus, our simulations are able to explain the experimental observations with the help of relaxation effects due to shallow traps.

Finally, simulating large-area OLEDs requires an extension of the 1 dimensional model to higher dimensions due to the relatively high resistivity of the transparent anode which results in a laterally varying electrode potential distribution. In terms of large-area OLED modelling a 1+2D approach is followed that comes along with a speed increase in comparison with a full 3D model. It allows for the calculation of electrical potential, current, brightness as well as temperature distributions and can be used to optimize large-area OLEDs.

This thesis offers a framework for the numerical simulation and analysis of different measurement techniques for organic semiconductor devices, in particular organic light-emitting devices. However, the presented numerical methods can equally be applied to other organic semiconductor devices such as organic solar cells, photodiodes or potentially organic transistors, too.

# Zusammenfassung

Obwohl sich OLEDs als bahnbrechende Technologie für Displays und Festkörperbeleuchtung auf den Markt drängen, kann ihre Funktionsweise noch nicht auf einem zufriedenstellenden Niveau beschrieben werden, da es an physikalischen Modellzutaten und effizienten numerischen Methoden mangelt, die speziell auf diese Technologie zugeschnitten sind. In dieser Arbeit wird ein eindimensionales (1D) Kontinuumsmodell für den Ladungsträgertransport in organischen Leuchtdioden vorgestellt. Das Modell ermöglicht die Simulation von fortgeschrittenen Charakterisierungsexperimenten wie Strom-Spannungskennlinien, Schrittantwort-Stromtransienten und Impedanz-Spektroskopie. Solche Experimente werden für eine umfassende Beschreibung der organischen Halbleiterbauelemente durchgeführt. Mit dem vorgestellten Modell können Messungen analysiert und Materialparameter unter Verwendung geeigneter Algorithmen extrahiert werden. Darüber hinaus werden extrahierte Mobilitätswerte von transienten und stationären Messungen untersucht und verglichen. In einem zweiten Schritt wird eine Erweiterung zu einem großflächigen OLED-Modell vorgeschlagen.

Für das 1D-Modell werden die Halbleitergleichungen mit den Zutaten für organische Halbleitermaterialien erweitert. Dies führt zu stark gekoppelten partiellen Differentialgleichungen wegen der hochgradig nichtlinearen Form der Ladungsträgermobilität und der ladungsträgerabhängigen Diffusion. Die Mobilität in organischen Halbleitermaterialien ist von der lokalen Ladungsträgerdichte und dem elektrischen Feld abhängig. Dies verursacht zusätzliche Kopplungen zwischen der Poisson-Gleichung und den Kontinuitätsgleichungen für Elektronen und Löcher. Für die Berechnung der Strom-Spannungskurven werden die Gleichungen im stationären Zustand mit dem Newtonalgorithmus gekoppelt gelöst. Das zeitabhängige Lösen der Halbleitergleichungen dient als Grundlage für die Simulation von Dunkelstromtransienten. Eine lokale Sensitivitätsanalyse gibt Auskunft über den Einfluss der Modellparameter auf das Simulationsergebnis. Mit nichtlinearen kleinsten Fehlerquadraten können Materialparameter des Modells aus gemessenen Strom-Spannungskurven bei unterschiedlichen Temperaturen und Dicken der organischen Schicht extrahiert werden. Ein in dieser Arbeit entwickelter, neuer Ansatz zur Bestimmung von Parametern aus Strom-Spannungskurven führt zu einer reduzierten Anzahl von Modellparametern. In einem nächsten Schritt stellen wir eine umfassende numerische Impedanzanalyse einer organischen Leuchtdiode vor. Ein physikalisches Modell, das lokalisierte Ladungszustände beinhaltet wird numerisch orts- und frequenz-abhängig gelöst. Wir untersuchen die Details der frequenzabhängigen Kapazität eines monopolen Bauelements, dessen Transport durch Elektronen dominiert ist, und unterscheiden verschiedene Regime für Störstellen in Abhängigkeit der Modellparameter. Je nach Wahl der Störstellenparameter ist ein Kapazitätsanstieg bei niedriger Frequenz zu beobachten, welcher in direktem Zusammenhang steht

mit der Störstellenzustandsdichte. Die Extraktion der charakteristischen Temperatur der exponentiellen Störstellenzustandsdichte (engl. density of states) gemäss eines vereinfachten Verfahrens nach T. Okachi, T. Nagase, T. Kobayashi, und H. Naito [Appl. Phys. Lett. 94, 043.301 (2009)] wird mittels Simulation untersucht. Darüber hinaus präsentieren wir eine Analyse von Bestimmungsmethoden für die Ladungsträgerbeweglichkeit für den stationären und den zeitabhängigen Fall und untersuchen untiefe Störstellen in ihrem dynamischen Verhalten. In unserem numerischen Modell unterscheiden wir zwischen schnellen und langsamen Störstellen, woraus zwei charakteristische Regime resultieren. Die beiden Regime manifestieren sich sowohl in der Impedanzspektroskopie (IS) als auch in Dunkelstromtransienten (engl. Abkürzung DITC). Im Weiteren untersuchen wir die Ladungsträgerbeweglichkeit in dynamischen Simulationen und vergleichen sie mit den extrahierten Ladungsträgerbeweglichkeiten von Strom-Spannungskennlinien. Um den praktischen Nutzen dieser Regime zu demonstrieren, verwenden wir unser numerisches Modell zur Simulation von Dunkelstromtransienten. Diese werden üblicherweise benutzt, um die Ladungsträgermobilität in organischen Halbleitermaterialien zu bestimmen. Messergebnisse von DITC Studien sind stark abhängig von den Messbedingungen. Wir analysieren deshalb die publizierten Messungen von Referenz [T. Esward, S. Knox, H. Jones, P. Brewer, C. Murphy, L. Wright und J. Williams, J. App. Phys. 109, 093.707 (2011)] und reproduzieren qualitativ die Effekte unterschiedlicher Pulsweiten auf das transiente Stromsignal. Somit sind unsere Simulationen in der Lage, die experimentellen Beobachtungen mit Hilfe von untiefen Störstellen zu erklären. Schliesslich erfordert die Simulation von großflächigen OLEDs eine Erweiterung des 1D-Modells zu höheren Dimensionen. Der relativ hohe spezifische Widerstand der transparenten Anode hat eine lateral inhomogene Potentialverteilung zur Folge. Für die großflächige OLED-Modellierung verfolgen wir daher einen 1+2 D Ansatz, der wesentlich schneller ist als die Lösung eines vollständigen 3D-Modells. Die Berechnung der elektrischen Potential-, Strom-, Helligkeit- sowie Temperaturverteilungen können verwendet werden, um großflächige OLEDs zu optimieren, z.B. unter Verwendung eines Metalllinienmusters, das die laterale Leitfähigkeit der transparenten Elektrode erhöht.

Diese Arbeit bietet eine Grundlage für die numerische Simulation und Analyse von unterschiedlichen Messtechniken von organischen Halbleiterbauelementen, insbesondere organischen Leuchtdioden. Jedoch können die vorgestellten numerischen Methoden ebenso für andere organische Halbleiterbauteile eingesetzt werden wie z. B. organische Solarzellen, Fotodioden oder möglicherweise organische Transistoren.