

有机半导体异质界面电荷传输解析模型研究

李训栓 彭应全[†] 杨青森 刑宏伟 路飞平

(兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000)

(2006 年 12 月 27 日收到 2007 年 1 月 14 日收到修改稿)

有机半导体多层薄膜器件的性质很大程度上由有机-有机界面的传输性质所决定,但是现有的关于有机-有机界面的分析模型很难适用于实际器件的模拟.以 Miller-Abrahams 跳跃传导理论为基础,充分考虑有机-有机界面和金属-有机界面性质的不同,建立了一个新的描述有机-有机异质界面电荷传输的解析模型.结果表明有机异质界面的载流子传输不仅取决于界面的肖特基势垒,而且还取决于界面附近两边的电场强度和载流子浓度.此模型可用于有机半导体多层薄膜器件的电流密度、电场分布和载流子浓度分布的自洽计算.

关键词:有机半导体,界面,载流子传输

PACC: 7340L, 7210B, 7280L

1. 引言

有机半导体材料被广泛用于电致发光器件^[1-8]、太阳能电池^[9-12]、光电探测器^[13-15]和薄膜晶体管^[16,17].这些器件都是由一层或多层的非晶或多晶有机薄膜组成,厚度通常为几十至几百纳米.在这些有机半导体中,电荷传输机理取决于有机层材料的形态、有序程度和分子结构.通常认为在低温下,有机单晶中的极化子是在正常的窄能带之间实现传输的^[18].与此相反,用真空蒸发方法制备的有机小分子薄膜通常呈非晶态,其最高占据分子轨道(highest occupied molecular orbital, HOMO)和最低未占据分子轨道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)的能量分布可用高斯分布来近似描述^[19].在这些体系中的电子传输大多由强局域态之间的跳跃机理来实现.聚合物系统中电流的传输受到聚合物链之间的电子传输的限制,并表现出典型的跳跃传导性质.有机半导体薄膜器件的性质在很大程度上由有机-有机(organic-organic, OO)界面附近的传输性质决定.虽然已经有了大量的研究工作关注金属-有机(metal-organic, MO)界面^[20,21]的载流子注入和 OO 界面^[22,23]附近的电子结构,但是关于 OO 界面的载流子传输的研究却十分有限.OO 界面的电荷传输机理成为了器件模拟的一个瓶颈.在 Miller-Abrahams

跳跃模型的基础上, Arikhipov 等人提出过一种关于两种无序有机半导体材料界面附近载流子传输的分析模型^[24].

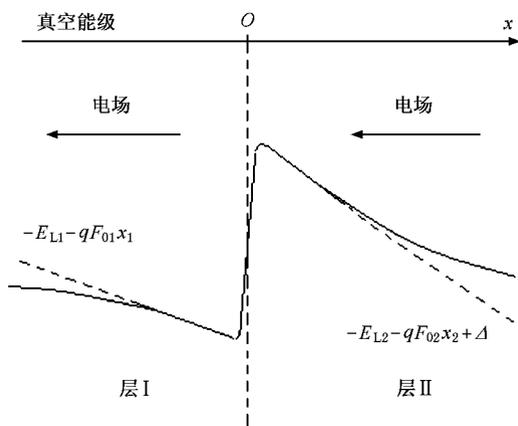


图 1 有机-有机界面附近的势能分布示意图

尽管这个模型中包含了两有机层之间的肖特基势垒、层 II 中的电场强度和跳跃参数(图 1),但是层 I 中的电场和跳跃参数以及两个层中的载流子浓度、界面粗糙程度的影响以及两有机材料真空能级之间的相对移动都未涉及到,这样就使这个模型不适合用于实际器件的模拟.因为缺少清晰的 OO 界面载流子传输的物理模型,许多关于多层有机器件模拟的研究工作^[25-28]只能采用不太严格的方法处理 OO 界面.

[†] 通讯作者. E-mail: ycpeng@lzu.edu.cn

OO 界面的电荷传输性质与金属-有机界面附近的电荷注入有很大不同.首先,对于 MO 界面附近的电荷注入,我们要考虑到镜像力的作用,而 OO 界面附近的电荷传输却不用考虑这种影响.其次,MO 界面附近,金属一边的电场强度为 0,并且载流子浓度通常被认为非常高,所以金属一边的电场强度和载流子浓度不会随载流子的注入而发生变化.但是对于 OO 界面的电荷传输,层 I 一边的电场强度不为 0,并且载流子浓度的数值也很有限,这与器件结构、材料的传输参数以及外加偏压等因素有关,所以层 I 一边的电场强度和载流子浓度肯定会对 OO 界面附近的载流子传输造成影响.

本文的目的是借助跳跃传导理论推导可用于实际器件模拟的 OO 界面处电荷传输的解析表达式.我们假设两边的有机层和界面载流子的传输都是一维的,也就是说只考虑垂直于界面方向的向前和向后的跳跃传导.我们先计算从层 I 到层 II 以及从层 I 到层 II 的跳跃速率密度(单位时间单位面积内发生的跳跃次数),然后根据两个跳跃速率密度之差计算出穿过界面的电流密度.

2. 模 型

研究载流子跳跃传导的传统方法是 Miller-Abrahams 表达式^[29].它决定了载流子从跳跃起始位置到跳跃终止位置的跳跃速率.我们将 Miller-Abrahams 表达式应用于在电场的作用下跨越 OO 界面的电子跳跃传导.从层 I 中跳跃起始位置 x_1 到层 II 中跳跃终止位置 x_2 的跳跃速率为^[25]

$$\begin{aligned} & \nu_1(x_1 \rightarrow x_2) \\ &= \nu_{01} \exp\left[-2\gamma_1(x_2 - x_1) - \frac{E_2(x_2) - E_1(x_1) + |E_2(x_2) - E_1(x_1)|}{2k_B T}\right] \quad (1) \end{aligned}$$

ν_{01} 为试跳跃频率, γ_1 为层 I 的局域化半径倒数, k_B 是波尔兹曼常数, T 是温度. X 轴的零点位于 OO 界面处,所以 x_1 总是大于等于 0, x_2 总是小于或等于 0.在界面附近电子的势能 $E_1(x_1)$ 和 $E_2(x_2)$ 可以近似的表示为

$$E_1(x_1) = -E_{L1} - qF_{01}x_1, \quad (2)$$

$$E_2(x_2) = -E_{L2} - qF_{02}x_2 + \Delta. \quad (3)$$

E_{L1} 和 F_{01} 分别为层 I 的 LUMO 能级和界面处层 I 一边的电场强度. E_{L2} 和 F_{02} 分别为层 II 的 LUMO 能级

和界面处层 II 一边的电场强度.有一些 OO 界面由于界面偶极层的存在而使材料真空能级发生移动.方程(3)中的 Δ 就是真空能级的移动值,即层 I 和层 II 材料真空能级之差(见图 2).例如,对于 PTCDA/Alq₃ 和 Alq₃/ α -NPD 界面,利用紫外光谱技术测得 Δ 的值分别为 -0.5 eV 和 $+0.25$ eV^[19]. PTCDA 和 Alq₃ 分别表示有机半导体 tris(8-hydroxyquinoline) aluminium 和 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride, α -NPD 代表 N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine.

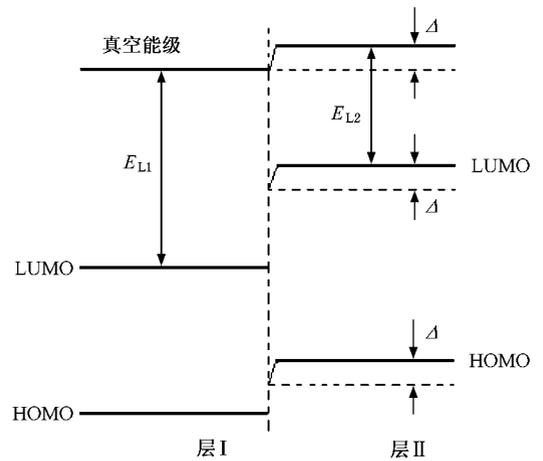


图 2 有机-有机界面偶极层引起的 LUMO 和 HOMO 的移动

类似地,从层 II 中跳跃起始位置 x_2 到层 I 中跳跃中止位置 x_1 的跳跃速率为

$$\begin{aligned} & \nu_2(x_1 \leftarrow x_2) \\ &= \nu_{02} \exp\left[-2\gamma_2(x_1 - x_2) - \frac{E_1(x_1) - E_2(x_2) + |E_1(x_1) - E_2(x_2)|}{2k_B T}\right] \quad (4) \end{aligned}$$

这里的 ν_{02} 和 γ_2 分别是层 II 的试跳频率和局域化半径倒数.

用 n_{01} 表示层 I 中 x_1 处附近的电子浓度, a_1 表示层 I 中距离 OO 界面最近的传输位到 OO 界面的平均距离(简称最近传输位距离),那么从层 I 向层 II 中最近的传输位 a_2 的跳跃速率密度为

$$\phi_1 = \int_{-d_1}^{-a_1} \nu_1(x_1 \rightarrow a_2) n_1(x_1) dx_1, \quad (5)$$

d_1 是层 I 的厚度, a_2 是层 II 的最近传输位距离.

跳跃传输是在两个强局域化态之间以量子隧穿

的方式发生的,而跳跃概率会随它们之间的距离呈指数衰减,正如方程(1)所示.所以从跳跃起始位置到最近邻的点的跳跃率要比到其他点的跳跃率大得多.因此方程(5)中的 ϕ_1 是对层 I 到层 II 总跳跃速率密度的一个很好的近似.用 b_1 代表层 I 中电子间的平均距离,若忽略层 I 中离 OO 界面的距离大于 $a_1 + 2b_1$ 的传输位向层 II 中跳跃的速率密度则层 I 到层 II 的跳跃速率密度可以写为

$$\phi_1 = n_{01} \int_{-(a_1+2b_1)}^{-a_1} \nu_1(x_1 \rightarrow a_2) dx_1, \quad (6)$$

其中 $n_{01} = n_1(-a_1)$ 为层 I 中 OO 界面附近的电子浓度.同样,层 II 到层 I 的跳跃率密度可以写为

$$\phi_2 = n_{02} \int_{a_2}^{a_2+2b_2} \nu_2(-a_1 \leftarrow x_2) dx_2, \quad (7)$$

n_{02} 和 b_2 分别为层 II 中 OO 界面附近的电子浓度和电子间的平均距离. b_1 和 b_2 的值可由下式估算:

$$b_1 = n_{01}^{-1/3}, \quad (8)$$

$$b_2 = n_{02}^{-1/3}. \quad (9)$$

穿越 OO 界面的净跳跃速率密度为 $\phi_1 - \phi_2$,总的电流密度为

$$j = q(\phi_1 - \phi_2). \quad (10)$$

将方程(1)~(4)和(6)~(9)代入(10)式可得

$$j = \frac{q\nu_{01} n_{01}}{2\gamma_1 - \frac{qF_{01}}{k_B T}} \exp\left[-2\gamma_1(a_1 + a_2) - \frac{\phi_s + \Delta - qF_{02}a_2 - qF_{01}a_1}{k_B T}\right] \times \left\{1 - \exp\left[-2\left(2\gamma_1 - \frac{qF_{01}}{k_B T}\right)n_{01}^{-1/3}\right]\right\} - \frac{q\nu_{02} n_{02}}{2\gamma_2} \exp[-2\gamma_2(a_1 + a_2)] \times [1 - \exp(-4\gamma_2 n_{02}^{-1/3})], \quad (11)$$

其中 $\phi_s = E_{11} - E_{12}$ 为肖特基势垒.

在有机半导体薄膜器件中,典型的电流密度为 $j = 100 \text{ mA/cm}^2$,迁移率 $\mu_2 = 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$,电场强度 $F_{02} = 10^6 \text{ V/cm}$,得出电子浓度的量级为 $n_{02} \sim j/(q\mu_2 F_{02}) \sim 6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.文献报道的局域化半径倒数的范围为 $1.0\text{--}16 \text{ nm}^{-1}$ [30-33].取 γ_2 的值为 8 nm^{-1} ,则 $\gamma_2/n_{02}^{1/3} \sim 430$,那么 $\exp(-4\gamma_2/n_{02}^{1/3}) \ll 1$.所以方程(11)可以近似为

$$j = \frac{q\nu_{01} n_{01}}{2\gamma_1 - \frac{qF_{01}}{k_B T}} \exp\left[-2\gamma_1(a_1 + a_2) - \frac{\phi_s + \Delta - qF_{02}a_2 - qF_{01}a_1}{k_B T}\right]$$

$$\times \left\{1 - \exp\left[-2\left(2\gamma_1 - \frac{qF_{01}}{k_B T}\right)n_{01}^{-1/3}\right]\right\} - \frac{q\nu_{02} n_{02}}{2\gamma_2} \exp[-2\gamma_2(a_1 + a_2)], \quad (12)$$

a_1 和 a_2 的值由分子间的平均距离及界面处的粗糙程度决定.分子间的距离越小,界面越规则,则 a_1 和 a_2 的值越小.

在上面推导方程中我们采用了一些近似,其中最明显的就是忽略了结构无序所引起的分子轨道能级的变宽($\sim 0.1 \text{ eV}$)^[34],将有机材料的能量态密度近似为单一的能级.因此方程(12)只有在势垒高度大于 0.1 eV 时才成立.

3. 讨 论

由方程(12)可以看出,通过 OO 界面的电流密度是正向电流和反向电流的差值.正向电流随 n_{01} , F_{01} 和 F_{02} 的增大而增大,而反向电流与 n_{02} 成比例,并取决于电场强度.因此穿过 OO 界面的总电流随 n_{01} , F_{01} 和 F_{02} 的增大而增大,随 n_{02} 的增大而减小.低电压时,方程(12)可写为

$$j = \frac{q\nu_{01} n_{01}}{2\gamma_1} \exp\left[-2\gamma_1(a_1 + a_2) - \frac{\phi_s + \Delta}{k_B T}\right] - \frac{q\nu_{02} n_{02}}{2\gamma_2} \exp[-2\gamma_2(a_1 + a_2)]. \quad (13)$$

如果界面两边的传输参数与传输位置到界面的最短距离大致相等,那么电子浓度 n_{01} 应比 n_{02} 大 $\exp[(\phi_s + \Delta)/k_B T]$ 倍,才存在正向净电流,即在器件正常工作的情况下,OO 界面处,层 I 一边的载流子浓度要比层 II 一边的载流子浓度要大几个数量级.图 3 给出了对不同的 F_{01} 值计算的 J - F_{02} 曲线,可以看出,对于给定的 a_1 , a_2 和 F_{02} 值,界面电流密度随 F_{01} 增加而增大.

电流密度与 a_1 和 a_2 的关系比较复杂.一方面,距离越大,跳跃速率越小.另一方面,正向跳跃时,层 II 中的跳跃终止位置与层 I 中跳跃开始位置处的能量差越小,有利于跳跃速率增大.图 4 所示为 a_1 和 a_2 取不同的数值时,电流密度与电场强度 F_{02} 的依赖关系.对于给定的 F_{01} ,当 F_{02} 很小时,当 a_1 和 a_2 较小时,随 F_{02} 的增大比较平缓.当 a_1 和 a_2 较大时, J - F_{02} 曲线的“整流”特性明显增加.

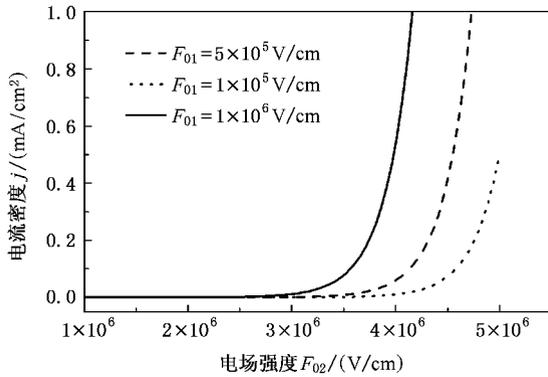


图3 对不同的 F_{01} 值, 计算得电流密度与电场强度 F_{02} 的关系 (参数取值 $\nu_{01} = 10^{14} \text{ s}^{-1}$, $\gamma_1 = 5.0 \text{ nm}^{-1}$, $a_1 = 1.0 \text{ nm}$, $n_{01} = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $\nu_{02} = 10^{14} \text{ s}^{-1}$, $\gamma_2 = 5.0 \text{ nm}^{-1}$, $a_2 = 1.0 \text{ nm}$, $n_{02} = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, $\varphi_s = 0.5 \text{ eV}$, $T = 300 \text{ K}$)

值得注意的是本文所描述的机制仅仅局限于 OO 界面, 而并不深入到有机半导体内部. 因此没有考虑体限制和注入限制电流的影响. 也没有考虑 OO 界面层 II 一侧空穴的存在, 以及可能发生的复合. 本文的讨论仅适用于单载流子传输的情况.

4. 结 论

在 Miller-Abrahams 理论的基础上, 建立了描述

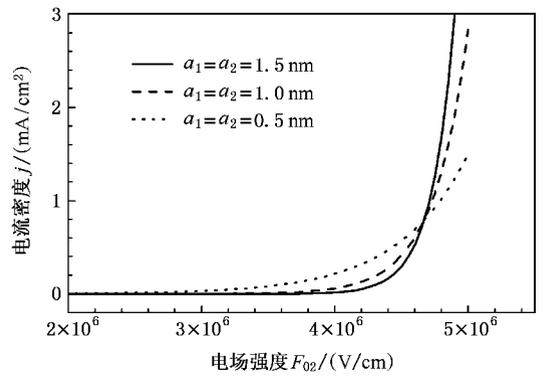


图4 对不同的 a_1 和 a_2 , 计算的电流密度与电场强度 F_{02} 的关系 (参数取值 $\nu_{01} = 10^{14} \text{ s}^{-1}$, $\gamma_1 = 5.0 \text{ nm}^{-1}$, $F_{01} = 5 \times 10^5 \text{ V/cm}$, $n_{01} = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $\nu_{02} = 10^{14} \text{ s}^{-1}$, $\gamma_2 = 5.0 \text{ nm}^{-1}$, $n_{02} = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, $\varphi_s = 0.5 \text{ eV}$, $T = 300 \text{ K}$)

有机半导体薄膜界面电荷传输的解析模型. 结果表明 OO 界面的载流子传输不仅取决于界面的肖特基势垒和层 II 一边的电场强度, 而且还取决于层 I 一边的电场强度, 以及界面附近两边的载流子浓度. 结合现有的关于有机半导体电荷传输和 MO 界面电荷注入理论, 本模型可以用来自洽计算多层有机薄膜器件的电流密度, 电场分布和载流子浓度分布.

- [1] Tang C W, VanSlyke S A 1987 *Appl. Phys. Lett.* **51** 913
- [2] Cheng G, Zhang Y F, Zhao Y, Lin Y Y, Ruan C Y, Liu S Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 043504
- [3] Baldo M A, O'Brien D F, You Y, Shoustikov A, Sibley S, Thompson M E, Forrest S R 1998 *Nature* **395** 151
- [4] Forrest S R 2004 *Nature* **428** 911
- [5] Xiong Z H, Shi H Z, Fan Z L, Zhang S T, Zhan Y Q 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1222 (in Chinese) [熊祖洪、史华忠、樊忠良、张松涛、詹义强 2003 物理学报 **52** 1222]
- [6] Zhu W Q, Wu Y Z, Zheng X Y, Jiang X Y, Zhang Z L, Sun R G, Xu S H 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2326 (in Chinese) [朱文清、吴有智、郑新友、蒋雪茵、张志林、孙润光、许少鸿 2004 物理学报 **53** 2326]
- [7] Wei F X, Cao J, Zhang X B, Liu X, Jiang X Y, Zhang Z L, Zhu W Q, Xu S H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2008 (in Chinese) [委福祥、曹进、张晓波、刘向、蒋雪茵、张志林、朱文清、许少鸿 2006 物理学报 **55** 2008]
- [8] Yang S Y, Xu Z, Liu S S, Dong J F, Zhang T, Xu X R 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 973 (in Chinese) [杨盛谊、徐征、刘姗姗、董金凤、章婷、徐叙 2001 物理学报 **50** 937]
- [9] Mozer A J, Wada Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 043509
- [10] Drechsel J, Männig B, Kozłowski F, Pfeifer M, Leo K 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 244102
- [11] Duerr M, Bamedi A, Yasuda A, Nelles G 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 3397
- [12] Feng W, Cao M, Wei W, Wu H C, Wan M X, Katsumi Yoshino 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1157 (in Chinese) [封伟、曹猛、韦玮、吴洪才、万梅香、吉野胜美 2001 物理学报 **50** 1157]
- [13] Lin H W, Ku S Y, Su H C, Huang C W, Lin Y T, Wong K T, Wu C C 2005 *Adv. Mater.* **17** 2489
- [14] Schilinsky P, Waldauf C, Brabec C J 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 3885
- [15] Peumans P, Yakimov A, Forrest S R 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 3693
- [16] Choi J M, Jiyoul Lee, Hwang D K, Jae Hoon Kim, Seongil Lm 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 043508
- [17] Zhang J, Wang J, Wang H B, Yan D H 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 142
- [18] Kenkre V M, Andersen J D, Dunlap D H, Duke C B 1989 *Phys. Rev. Lett.* **62** 1165

- [19] Bässler H 1993 *Phys. Stat. Sol. (b)* **175** 15
- [20] Hu W P, Nakashima H, Furukawa K, Kashimura Y, Ajito K, Han C X, Torimitsu K 2004 *Phys. Rev. B* **69** 165207
- [21] Scott J C, Malliaras G G 1999 *Chem. Phys. Lett.* **299** 115
- [22] Gao W Y, Kahn A 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 4815
- [23] Rajagopal A, Wu C I, Kahn A 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 2649
- [24] Arikhipov V I, Emelianova E V, Bässler H 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 2352
- [25] Gusso A, Ma D G, Huemmelgen I A, da Luz M G E 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 2056
- [26] Peng Y Q, Zhang F J, Song C A 2003 *Chin. Phys.* **12** 796
- [27] Peng Y Q, Zhang L, Zhang X 2003 *Chin. J. Semicond.* **24** 454
- [28] Nikitenko V, Bässler H 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 1823
- [29] Miller A, Abrahams E 1960 *Phys. Rev.* **120** 745
- [30] Gill W D 1972 *J. Appl. Phys.* **43** 5033
- [31] Gruenewald M, Thomas P 1979 *Phys. Stat. Sol. (b)* **94** 125
- [32] Lemus S J S, Hirsch J 1986 *Philos. Mag. B* **53** 25
- [33] Arkipov V I, Emelianova E V, Adriaenssens G J 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 6150
- [34] Gartstein Y N, Conwell E M 1996 *Chem. Phys. Lett.* **255** 93

Analytical model of charge transport at organic semiconductor interfaces

Li Xun-Shuan Peng Ying-Quan[†] Yang Qing-Sen Xing Hong-Wei Lu Fei-Ping

(School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

(Received 27 December 2006 ; revised manuscript received 14 January 2007)

Abstract

The performances of organic semiconductor thin film devices are largely determined by the transport properties of the organic-organic (OO) interfaces, but many present theories concerning charge transport at OO interfaces are not suitable for practical device modelling. Based on the Miller-Abrahams formalism for hopping conduction, an analytical model for charge transport at OO interfaces has been developed by considering the difference between OO interfaces and metal-organic interfaces. The result shows that the transport of carriers at an OO interface depends not only on the energy barrier of the interface, but also on the carrier concentration and the electric field at the two sides of the interface. This model can be used to self-consistent calculations of the current density, field distribution and other characteristics in multiplayer organic semiconductor devices.

Keywords : organic semiconductor, interface, charge transport

PACC : 7340L, 7210B, 7280L

[†] Corresponding author, E-mail : yqpeng@lzu.edu.cn