

有机半导体的物理掺杂理论

汪润生¹⁾ 孟卫民²⁾ 彭应全^{1)†} 马朝柱¹⁾ 李荣华¹⁾ 谢宏伟¹⁾ 王颖¹⁾ 赵明¹⁾ 袁建挺¹⁾

1) 兰州大学物理科学与技术学院微电子研究所, 兰州 730000)

2) 兰州大学磁学与磁性材料教育部重点实验室, 兰州 730000)

(2009 年 1 月 13 日收到, 2009 年 3 月 11 日收到修改稿)

基于最低未被占据分子轨道(LUMO)和最高被占据分子轨道(HOMO)的高斯态密度分布与载流子在允许量子态中的费米-狄拉克(Fermi-Dirac)分布,提出有机半导体中物理掺杂的理论模型,研究了掺杂浓度、温度和禁带宽度对载流子浓度的影响,并与一些报道的实验结果做了比较.研究发现无论是否掺杂,温度升高时,有机半导体中的载流子浓度都会增大,并且随温度倒数的线性减小而指数增大,对于本征有机半导体,载流子浓度随禁带宽度的增大而指数下降,随高斯分布宽度的平方指数增加,对杂质和主体不同能级关系的掺杂情形下掺杂浓度对载流子浓度的影响做了数值研究.

关键词:有机半导体,掺杂,高斯态密度,载流子浓度

PACC:7280L,7120H,7110

1. 引言

近年来,有机半导体薄膜器件引起了人们极大的关注,诸如有机发光器件^[1-4]、有机场效应管^[5-7]和有机太阳能电池^[8-10]已被人们成功研制出来,这些器件是由一层或多层厚度为几十到几百纳米的本征或掺杂的有机薄膜功能层组成.与无机半导体器件相比,有机半导体薄膜器件具有工艺简单、造价低廉等优点.

在有机薄膜器件中常常通过掺杂来改善器件的性能和工作效率,例如在有机电致发光器件中掺杂可以显著提高器件发光量子效率^[11],也可以通过选择合适的杂质和掺杂浓度来改变器件的发光颜色^[12],还可以提高发光亮度和器件工作稳定性^[13].文献[14]中报道了一个有趣的现象:在双层有机电致发光器件的两层中分别掺入磷光材料和荧光材料,可以得到双发光层的有机电致发光器件,通过调节发光层厚度及掺杂浓度,就可以得到性能良好的白光器件.有机太阳能电池中通过掺杂可以将内量子效率提高约 5 个量级^[15].凡此种说明,研究有机半导体的掺杂具有重要和实际的意义.

与无机半导体不同,有机半导体的掺杂分有两种情形.一种是混合分子主客体系统(host-guest

system),其中客体分子用来修饰主体分子的发光特性^[16]或者通过 Förster 型(Förster type)能量转移完全引入新的能级^[17],在这种情况下,客体并不会改变主体的氧化还原态,没有主体和客体之间的基态电荷传输.另一种掺杂是电学掺杂,其中客体分子用来改进主体的电导性^[18,19],这种情形下存在一个氧化还原反应,或者主体与客体间有电荷传输.本文中讨论的掺杂属于第一种情形,即混合有机分子主客体掺杂,而不考虑主客体间可能存在的化学反应或电荷转移.

有机半导体中的载流子浓度是一个非常重要的物理量,与半导体的电学性质和半导体器件的性能密切相关.无机半导体中的载流子浓度随半导体材料的禁带宽度、掺杂浓度及工作温度的变化关系已被人们有了较为深入细致的了解,然而这些理论却不能直接在有机半导体中应用.有机半导体薄膜一般不是规则的晶格结构,而是无定形或多晶结构,晶格结构无序化的主要影响是将规则结构中的载流子传输能带分裂成一系列局域态,无机半导体中导带和价带的概念分别被有机半导体中最低未被占据分子轨道(LUMO)和最高被占据分子轨道(HOMO)的概念所取代.电子和空穴的状态密度按能量的分布一般认为是在 HOMO 和 LUMO 附近的高斯分布.基于此对有机半导体中掺杂浓度、温度和禁带宽度对

† 通讯联系人, E-mail: yqpeng@lzu.edu.cn

载流子浓度的影响做了一系列数值研究,并与一个实验结果作了比较.

与本文中所提出的模型相比,Arkhipov 等人提出的模型中^[20]态密度的分布没有包含杂质与主体材料能级关系的信息;并假定电荷载流子浓度就等于杂质浓度,这样就忽略了温度对载流子浓度的影响.而在 Yulong Shen 等人的研究模型^[21]中则只是把分子能级分布认为是单一的能级,这在能级和空间位置无序的有机半导体中特别是非晶结构的有机半导体中是不太合理的.

2. 理论与模型

半导体的导电性强烈地随温度变化,这种变化主要是由于半导体中载流子浓度随温度而变化所造成的.为计算热平衡载流子浓度以及求得它随温度变化的规律,我们需要两方面的知识:1)允许量子态按能量的分布;2)电子在允许的量子态中如何分布.

有机半导体通常是无定形或多晶结构,这种无序性的影响是将电荷载流子传输能带分裂成一系列空间位置随机、能量无序的局域态,电荷的传输是通过载流子在这些局域态之间的跳跃传导完成的.作为一个很好的近似,HOMO 和 LUMO 能级按能量的态密度分布可以用高斯分布函数来描述^[22-24]:

$$g_L(E) = \frac{N_0}{\sqrt{2\pi}\sigma_L} \exp\left[-\frac{(E - E_L)^2}{2\sigma_L^2}\right],$$

$$g_H(E) = \frac{N_0}{\sqrt{2\pi}\sigma_H} \exp\left[-\frac{(E - E_H)^2}{2\sigma_H^2}\right], \quad (1)$$

上式中 N_0 是 HOMO 和 LUMO 的总态密度,对有机小分子材料而言,可近似等于分子密度, E_L 与 σ_L 分别是 LUMO 能级的平均能量和分布宽度, E_H 和 σ_H 是 HOMO 能级的平均能量和分布宽度, σ_L 和 σ_H 的典型值为 0.05—0.20 eV. 本征时,有机半导体中的态密度分布图像如图 1.

经过掺杂后,半导体中的态密度分布变为

$$g_L(E) = \frac{(1 - \zeta)N_0}{\sqrt{2\pi}\sigma_L} \exp\left[-\frac{(E - E_L)^2}{2\sigma_L^2}\right]$$

$$+ \frac{\zeta N_{0D}}{\sqrt{2\pi}\sigma_{LD}} \exp\left[-\frac{(E - E_{LD})^2}{2\sigma_{LD}^2}\right],$$

$$g_H(E) = \frac{(1 - \zeta)N_0}{\sqrt{2\pi}\sigma_H} \exp\left[-\frac{(E - E_H)^2}{2\sigma_H^2}\right]$$

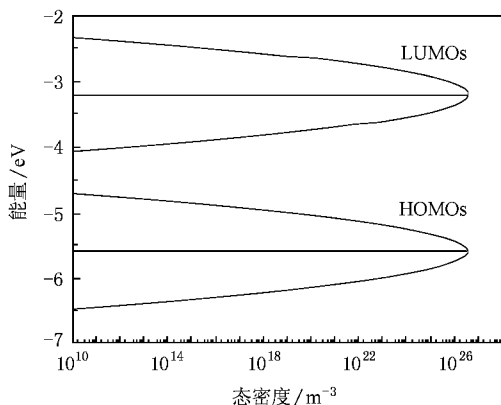


图 1 有机半导体中态密度随能量的分布图像(图中 HOMO 能级为 -5.6 eV, LUMO 能级为 -3.2 eV, $\sigma_L = \sigma_H = \sigma = 0.1$ eV, $N_0 = 10^{26}$ m^{-3})

$$+ \frac{\zeta N_{0D}}{\sqrt{2\pi}\sigma_{HD}} \exp\left[-\frac{(E - E_{HD})^2}{2\sigma_{HD}^2}\right]. \quad (2)$$

上式中 ζ 是相对掺杂浓度,也就是杂质体积占总体积的百分比. N_{0D} 是杂质 HOMO 和 LUMO 的总态密度, E_{LD} 与 σ_{LD} 分别是杂质 LUMO 能级的平均能量和分布宽度, E_{HD} 和 σ_{HD} 是杂质 HOMO 能级的平均能量和分布宽度.

电子和空穴都是费米子,服从费米-狄拉克统计分布规律,电子和空穴占据能级的概率分别为

$$f_n(E, E_F) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right)},$$

$$f_p(E, E_F) = \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{E - E_F}{k_B T}\right)}, \quad (3)$$

上式中 k_B 是玻尔兹曼常数, T 是温度, E_F 是费米能级.基于上面两方面的知识,易得有机半导体中的载流子浓度为

$$n = \int_{-\infty}^{+\infty} g_L(E) f_n(E, E_F) dE,$$

$$p = \int_{-\infty}^{+\infty} g_H(E) f_p(E, E_F) dE. \quad (4)$$

方程(2)和(3)代入方程(4)可得

$$n = \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ \frac{(1 - \zeta)N_0}{\sqrt{2\pi}\sigma_L} \exp\left[-\frac{(E - E_L)^2}{2\sigma_L^2}\right] \right.$$

$$+ \left. \frac{\zeta N_{0D}}{\sqrt{2\pi}\sigma_{DL}} \exp\left[-\frac{(E - E_{LD})^2}{2\sigma_{LD}^2}\right] \right\}$$

$$\times \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right)} dE,$$

$$p = \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ \frac{(1-\zeta)N_0}{\sqrt{2\pi}\sigma_H} \exp\left[-\frac{(E-E_H)^2}{2\sigma_H^2}\right] + \frac{\zeta N_{0D}}{\sqrt{2\pi}\sigma_{HD}} \exp\left[-\frac{(E-E_{HD})^2}{2\sigma_{HD}^2}\right] \right\} \times \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{E-E_F}{k_B T}\right)} dE, \quad (5)$$

式中, E_F 是未知量, 在热平衡状态下有 $n = p$, 由上式联立方程, 通过数值方法可以解得 E_F , 再代回原方程, 可求得平衡状态下的载流子浓度. 基于此, 我们研究了特定物理条件, 如温度, 掺杂浓度, 有机材料禁带宽度等对载流子浓度的影响.

3. 分析和讨论

3.1. 本征有机半导体中载流子浓度

对于本征的情况, 即(5)式中 $\zeta = 0$ 时, 载流子浓度的解析表达式为

$$n = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{N_0}{\sqrt{2\pi}\sigma_L} \exp\left[-\frac{(E-E_L)^2}{2\sigma_L^2}\right] \times \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E-E_F}{k_B T}\right)} dE, \\ p = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{N_0}{\sqrt{2\pi}\sigma_H} \exp\left[-\frac{(E-E_H)^2}{2\sigma_H^2}\right] \times \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{E-E_F}{k_B T}\right)} dE, \quad (6)$$

当载流子浓度不大, 或者说在 $(E - E_F) \gg k_B T$ 的 LUMO 能级和 $(E - E_F) \ll -k_B T$ 的 HOMO 能级, 可以用玻尔兹曼分布函数替代费米-狄拉克分布函数, 这时(6)式可以简化为

$$n = N_0 \exp\left[-\frac{E_L - E_F}{k_B T} + \frac{\sigma_L^2}{2k_B T}\right], \\ p = N_0 \exp\left[\frac{E_H - E_F}{k_B T} + \frac{\sigma_H^2}{2k_B T}\right]. \quad (7)$$

热平衡时, 由 $n = p$, 得

$$n = p = N_0 \exp\left[-\frac{E_g}{2k_B T} + \frac{\sigma_L^2 + \sigma_H^2}{4k_B T}\right], \quad (8)$$

分别采用两种分布函数时有机半导体中载流子浓度随禁带宽度和温度的变化关系如图 2 和图 3 所示. 图中用实心圆点表示采用方程(6)时的结果, 实线表

示采用方程(8)的结果.

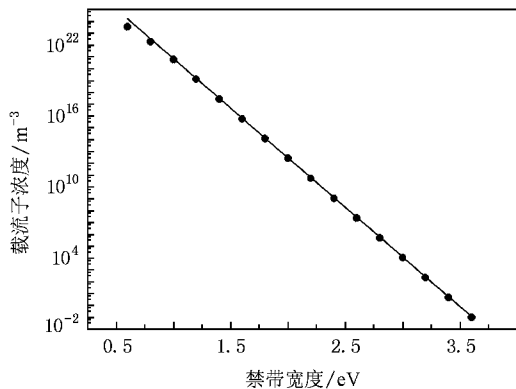


图 2 载流子浓度随禁带宽度的变化(图中圆点为采用费米-狄拉克分布函数亦即方程(6)的结果, 实线为采用玻尔兹曼分布函数近似亦即方程(8)的结果, 图中采用参数为 $T = 300$ K, $\sigma_L = \sigma_H = \sigma = 0.1$ eV, $N_0 = 10^{26}$ m⁻³)

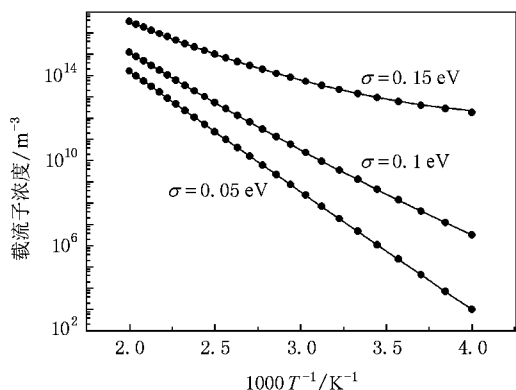


图 3 载流子浓度随温度的变化(图中圆点为采用费米-狄拉克分布函数亦即方程(6)的结果, 实线为采用玻尔兹曼分布函数近似亦即方程(8)的结果, 图中采用参数为 $E_L = -3.2$ eV, $E_H = -5.6$ eV, $\sigma_L = \sigma_H = \sigma = 0.1$ eV, $N_0 = 10^{26}$ m⁻³)

图 2 说明, 当有机半导体的禁带宽度增大时, 载流子会近似呈指数式下降, 这在(8)式中不难看出载流子浓度与有机半导体的禁带宽度呈负指数关系. 但这在禁带宽度相对较大时才成立, 禁带宽度较小时, 载流子浓度会比指数关系的值小, 因为这时的载流子浓度已经很大, 玻尔兹曼分布函数不再适用, 而只能采用费米-狄拉克分布函数. 图 2 中可以看出禁带宽度较大时两个方程的结果重合得很好, 而当禁带宽度减小时出现偏离, 当禁带宽度为 0.5 eV 时, 载流子浓度的偏差会达到近一个数量级.

图 3 是在不同 HOMO 能级和 LUMO 能级宽度 $\sigma_L = \sigma_H = \sigma$ 下分别采用两种分布函数时载流子浓度

随温度倒数的变化关系. 在 250—500 K 的范围内, 计算结果重合得很好. 图中可见载流子浓度随温度倒数的变化在对数坐标系中呈现抛物线的形式, 特别是在能级宽度较大时(如图中 $\sigma_L = \sigma_H = \sigma = 0.15$ eV 的曲线), 这跟无机半导体中的结论不同. 图 3 和方程 (8) 还表明, 在一定温度下, 本征有机半导体的载流子浓度还随 LUMO 和 HOMO 的高斯分布宽度 (σ_L, σ_H) 的平方指数增大.

3.2. 掺杂浓度对半导体中电子浓度的影响

跟本征情况时做相似的处理, 将 (5) 式中的 Fermi-Dirac 分布函数用玻尔兹曼分布函数替代时可以得到一个显式的表达式:

$$\begin{aligned} n &= (1 - \zeta)N_0 \exp\left(-\frac{E_L - E_F}{k_B T} + \frac{\sigma_L^2}{2k_B T}\right) \\ &+ \zeta N_{OD} \exp\left(-\frac{E_{LD} - E_F}{k_B T} + \frac{\sigma_{LD}^2}{2k_B T}\right), \\ p &= (1 - \zeta)N_0 \exp\left(\frac{E_H - E_F}{k_B T} + \frac{\sigma_H^2}{2k_B T}\right) \\ &+ \zeta N_{OD} \exp\left(\frac{E_{HD} - E_F}{k_B T} + \frac{\sigma_{HD}^2}{2k_B T}\right), \quad (9) \end{aligned}$$

(9) 式适用的条件仍是 $(E - E_F) \gg k_B T$ 的 LUMO 能级和 $(E - E_F) \ll -k_B T$ 的 HOMO 能级.

图 4 (a) (b) 描述了掺杂浓度不同时有机半导体中的态密度分布, 其中 (a) 是相对掺杂浓度为 0.0001 的情形 (b) 是相对掺杂浓度为 0.01 的情形. 与图 1 相比可见, 掺杂会影响态密度的分布, 并且不同浓度下的态密度分布也不一样.

图 5 和图 6 是物理掺杂有机半导体中载流子浓度随掺杂浓度的变化曲线, 其中图 5 是载流子浓度随相对掺杂浓度 ζ 的变化曲线, 图 6 是载流子浓度随杂质与主体浓度比 $\frac{\zeta}{1-\zeta}$ 的变化曲线. 图中杂质和主体的能级分别是: $E_L = -3.2$ eV, $E_H = -5.6$ eV, $E_{LD} = -4.0$ eV, $E_{HD} = -6.1$ eV. 在一定温度下, 载流子的热激发从热统计规律来看, 总是 HOMO 能级最高处的电子优先被激发 LUMO 能级, 在 HOMO 能级顶留下空穴, 而被激发到 LUMO 能级的电子在达到稳定状态时优先占据 LUMO 能级最低处的空位. 接下来是 HOMO 能级中依次向下的电子占据 LUMO 能级中依次向上的空位. 随着掺杂浓度的增大, 这部分能级提供的量子态密度增大, 将有更多的 HOMO 能级的电子被激发到这些能级形成自由电子, 同时

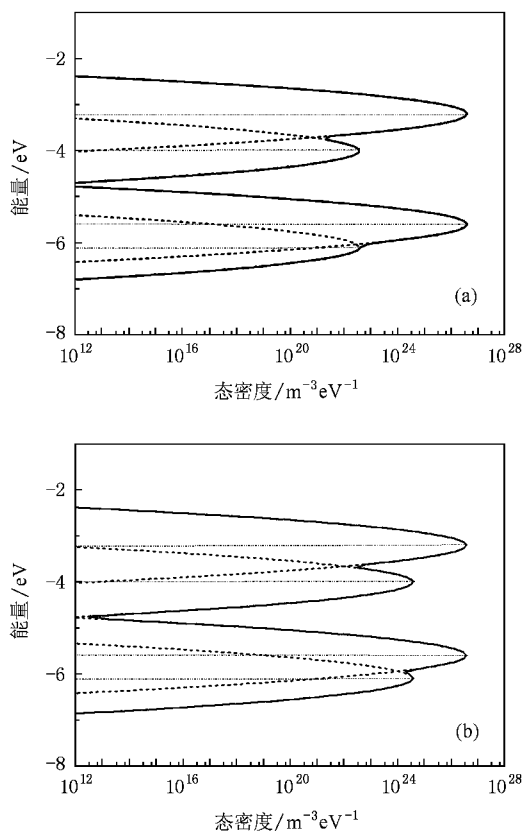


图 4 掺杂有机半导体中的态密度分布(图中选用参数: $E_L = -3.2$ eV, $E_H = -5.6$ eV, $E_{LD} = -4.0$ eV, $E_{HD} = -6.1$ eV, $T = 300$ K, $\sigma_{LD} = \sigma_{HD} = \sigma_L = \sigma_H = \sigma = 0.1$ eV, $N_{OD} = N_0 = 10^{26}$ m $^{-3}$) (a) $\zeta = 0.0001$ 的情形 (b) $\zeta = 0.01$ 的情形

在 HOMO 能级形成空穴, 因此载流子浓度随掺杂浓度升高而增大. 当浓度增大到一定值以后继续增大浓度, 载流子浓度会减小, 因为这时 LUMO 能级能够提供的较低空位相对于 HOMO 较高能级提供的电

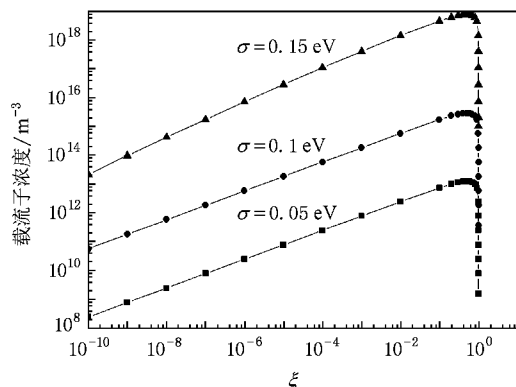


图 5 载流子浓度随掺杂浓度 ζ 的变化(图中选用参数: $E_L = -3.2$ eV, $E_H = -5.6$ eV, $E_{LD} = -4.0$ eV, $E_{HD} = -6.1$ eV, $\sigma_{LD} = \sigma_{HD} = \sigma_L = \sigma_H = \sigma = 0.1$ eV, $T = 300$ K, $N_{OD} = N_0 = 10^{26}$ m $^{-3}$)

子已有过剩,并且随浓度的增大,HOMO能级提供的较高能级的电子会减小,所以载流子浓度会减小.

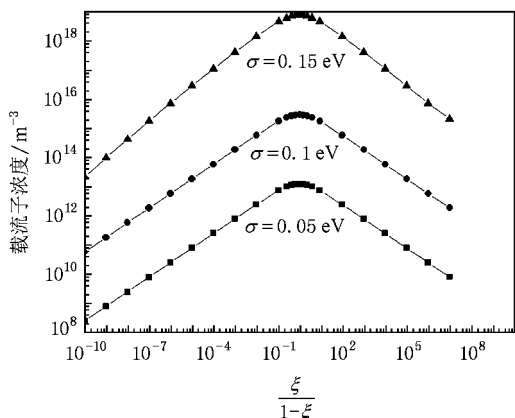


图6 载流子浓度随 $\frac{\xi}{1-\xi}$ 的变化曲线(图中选用参数: $E_L = -3.2$ eV, $E_H = -5.6$ eV, $E_{LD} = -4.0$ eV, $E_{HD} = -6.1$ eV, $T = 300$ K, $\sigma_{LD} = \sigma_{HD} = \sigma_L = \sigma_H = \sigma = 0.1$ eV, $N_{OD} = N_0 = 10^{26}$ m⁻³)

图7是将模型得出的结果跟实验结果作了比较.模型拟合了文献[25]中在ZnPc中掺杂F₄-TCNQ的结果.图中空心三角为文献[25]中的实验结果,实线是模型得出的结果.实验结果中得出的是材料电导率跟掺杂浓度的关系;电导率不仅跟载流子浓度相关,还与材料中载流子迁移率有极大的关系.在实际情况下载流子迁移率往往会随掺杂浓度而发生显著的变化.文献[19]中的实验结果就给出了掺杂浓度大于1%的范围内载流子迁移率迅速增大的例子.将载流子迁移率随掺杂浓度的变化关系做作一阶近似,代入 $\sigma = nq\mu$ 中计算半导体的电导率随掺杂浓度的关系,载流子迁移率随掺杂浓度的比例系数为0.07时的图像如图7所示,图7中的插图是用公式 $\sigma = nq\mu$ 反推得到的载流子浓度随掺杂浓度的变化关系.拟合参数为:ZnPc HOMO能级为-5.6 eV,LUMO能级为-3.2 eV;F₄-TCNQ的HOMO能级为-8.3 eV,LUMO能级为-5.2 eV^[26], $\sigma_{LD} = \sigma_{HD} = \sigma_L = \sigma_H = \sigma = 0.1$ eV, $N_{OD} = N_0 = 10^{26}$ m⁻³, $T = 300$ K.

杂质和主体的能级一般会有四种情况:1) $E_{LD} < E_L, E_{HD} < E_H$; 2) $E_{LD} > E_L, E_{HD} > E_H$; 3) $E_{LD} > E_L, E_{HD} < E_H$; 4) $E_{LD} < E_L, E_{HD} > E_H$.我们比较这四种情况下载流子浓度随掺杂浓度的变化关系,如图8所示.四种情形下的能级分别是:1) $E_L = -3.2$ eV, $E_H = -5.6$ eV, $E_{LD} = -4.0$ eV, $E_{HD} = -6.1$ eV; 2) $E_L = -3.2$ eV, $E_H = -5.6$ eV, $E_{LD} = -2.8$ eV, $E_{HD} =$

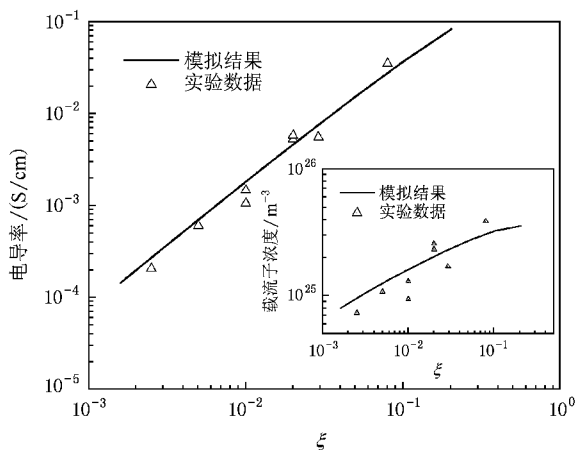


图7 实验结果跟模型结果的比较(图中实心原点为文献中的实验结果,实线是模型得出的结果.拟合参数为:ZnPc HOMO能级为-5.6 eV,LUMO能级为-3.2 eV,F₄-TCNQ的HOMO能级为-8.3 eV,LUMO能级为-5.2 eV, $T = 300$ K, $\sigma_{LD} = \sigma_{HD} = \sigma_L = \sigma_H = \sigma = 0.1$ eV, $N_{OD} = N_0 = 10^{26}$ m⁻³)

-5.0 eV; 3) $E_L = -3.2$ eV, $E_H = -5.6$ eV, $E_{LD} = -2.8$ eV, $E_{HD} = -6.1$ eV; 4) $E_L = -3.2$ eV, $E_H = -5.6$ eV, $E_{LD} = -4.0$ eV, $E_{HD} = -5.0$ eV.前面我们已经详细讨论了第一种情况,第二种情况与第一种很相似,不再赘述.第三种情况下杂质HOMO能级和LUMO能级在主体能级之外,载流子主要靠电子在主体HOMO和LUMO能级间的跃迁产生,当掺杂浓度很小时,载流子浓度受掺杂浓度的影响不大,掺杂浓度变大时,例如达到0.5时,这时杂质的影响可以看作是将其将主体的态密度降低从而使载流子浓度减小.第四种情形则相反,杂质HOMO能级和LUMO能级在主体能级之间,电子在杂质HOMO和LUMO

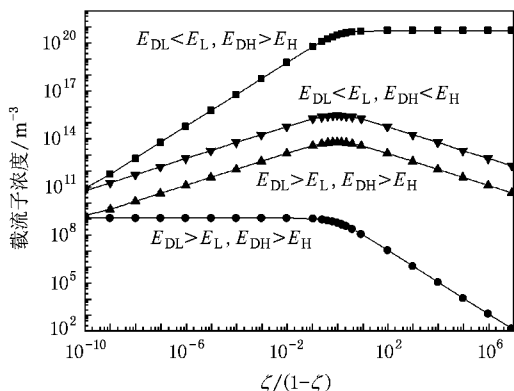


图8 不同能级关系时掺杂浓度对载流子浓度的影响(图中选用参数: $T = 300$ K, $N_{OD} = N_0 = 10^{26}$ m⁻³, $\sigma_{LD} = \sigma_{HD} = \sigma_L = \sigma_H = \sigma = 0.1$ eV)

能级间的跃迁产生占优,所以载流子浓度受掺杂浓度的影响很大,当掺杂浓度达到一定值以后,载流子浓度已相对达到饱和,不会再随掺杂浓度发生变化.

3.3. 温度对掺杂有机半导体中载流子浓度的影响

不同掺杂浓度下有机半导体中载流子浓度随温度的变化关系如图 9 所示,跟本征情况相似,载流子浓度随着温度倒数的增大而下降.图中有机半导体

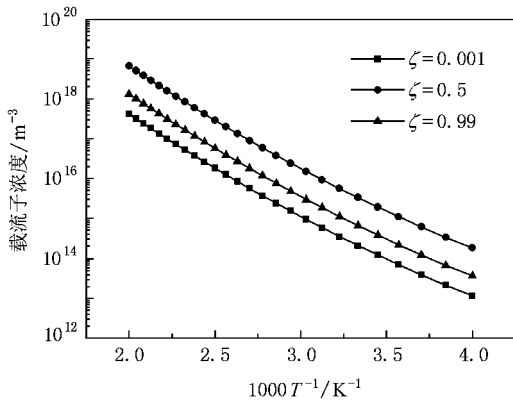


图 9 掺杂有机半导体中载流子浓度随温度的变化(图中选用参数: $E_L = -3.2$ eV, $E_H = -5.6$ eV, $E_{LD} = -4.0$ eV, $E_{HD} = -6.1$ eV, $\sigma_{LD} = \sigma_{HD} = \sigma_L = \sigma_H = \sigma = 0.1$ eV, $T = 300$ K, $N_{0D} = N_0 = 10^{26}$ m $^{-3}$)

材料的参数为 $E_L = -3.2$ eV, $E_H = -5.6$ eV, $E_{LD} = -4.0$ eV, $E_{HD} = -6.1$ eV; $\sigma_L = \sigma_H = \sigma = 0.1$ eV; $N_0 = 10^{26}$ m $^{-3}$).

4. 结 论

基于电子和空穴的状态密度按能量的高斯分布,提出掺杂有机半导体中载流子浓度的解析表达式.数值研究结果表明:1) 无论是否掺杂,温度升高时,有机半导体中的载流子浓度都会增大,并且随温度倒数的线性减小而指数增大;2) 对于本征有机半导体,当禁带宽度较大时(> 1.0 eV),载流子浓度随禁带宽度和高斯分布宽度的变化可以用方程(8)表示;3) 对杂质能级和主体能级相对位置不同时,掺杂浓度对载流子浓度的影响并不相同, $E_{LD} < E_L$, $E_{HD} < E_H$ 和 $E_{LD} > E_L$, $E_{HD} > E_H$ 的情形相似,载流子浓度随着掺杂浓度的增大而先增大,而后再减小;对于 $E_{LD} > E_L$, $E_{HD} < E_H$ 的情形,载流子浓度在掺杂浓度的一定范围内保持不变,超过这个范围后会随掺杂浓度增大而减小,而对 $E_{LD} < E_L$, $E_{HD} > E_H$ 的情形,载流子浓度会随掺杂浓度的增大而增大,掺杂浓度超过一定值时,载流子浓度不再增大.

- [1] Tang C W, VanSlyke S A 1987 *Appl. Phys. Lett.* **51** 913
- [2] Tang C W, VanSlyke S A, Chen C H 1989 *J. Appl. Phys.* **65** 3610
- [3] Huang Q L, Cui J, Jonathan G C, Veinot, Yan H, Marks T J 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 331
- [4] Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, Marks R N, Mackay K, Friend R H, Burns P L, Holmes A B 1990 *Nature* **347** 539
- [5] Zhang J, Wang J, Wang H B, Yan D H 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 142
- [6] Kelley T W, Boardman L D, Dunbar T D, Muynes D V, Pellerite M J, Smith T P 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 5877
- [7] Huitema E, Gelinck G., van der Putten B, Cantatore E, Van V E., Schrijnemakers L, Huisman B H, De L D 2001 *Nature* **414** 559
- [8] Tang C W 1986 *Appl. Phys. Lett.* **48** 183
- [9] Shaheen S E, Brabec C J, Sariciftci N S 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 841
- [10] Brabec C J, Sariciftci N S, Hummelen J C 2001 *Adv. Funct. Mater.* **11** 15
- [11] Nie H, Zhang B, Tang X Z, 2007 *Chinese Physics* **16** 730
- [12] Zhang P, Zhou Y H, Liu X F, Tian W J, Li M, Zhang G 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5494 [张鹏、周印华、刘秀芬、田文晶、李敏、张国 2006 物理学报 **55** 5494]
- [13] Gong X, Ostrowski J C, Bazan G C, Moses D, Heeger A J, Liu M S, Jen A K Y 2003 *Adv. Mater.* **15** 45
- [14] Zhang L J, Hua Y L, Wu X M, Zhang G H, Wang Y, Yin S G 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1913 [张丽娟、华玉林、吴晓明、张国辉、王宇、印寿要 2008 物理学报 **57** 1913]
- [15] Schön J H, Kloc C, Bucher E, Batlogg B 2000 *Nature* **403** 408
- [16] Mori T, Miyachi K, Mizutani T 1995 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **28** 1461
- [17] Zhong G. Y, He J, Zhang S T, Xu Z, Xiong Z H, Shi H Z, Ding X M 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 4846
- [18] Huang J S, Pfeiffer M, Werner A, Blochwitz J, Leo K 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 139
- [19] Arkhipov V I, Heremans P 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 3245
- [20] Arkhipov V I, Heremans P 2005 *Phys. Rev. B* **71** 045214
- [21] Li F H 2005 Dissertation, Technischen Universit at Dresden von
- [22] Peng Y Q, Sun S, Song C A 2005 *Materials Science in Semiconductor Processing* **8** 525
- [23] Peng Y Q, Yang J H, Lu F P 2006 *Appl. Phys. A* **83** 305
- [24] Peng Y Q, Yang J H, Lu F P 2007 *Appl. Phys. A* **86** 225
- [25] Pfeiffer M, Leo K, Zhou X, Huang J S 2003 *Organic Electronics* **4** 89
- [26] Hwang J, Kahn A 2005 *Journal of Applied Physics* **97** 103705

The theory of physical doping in organic semiconductor

Wang Run-Sheng¹⁾ Meng Wei-Min²⁾ Peng Ying-Quan^{1)†} Ma Chao-Zhu¹⁾
Li Rong-Hua¹⁾ Xie Hong-Wei¹⁾ Wang Ying¹⁾ Zhao Ming¹⁾ Yuan Jian-Ting¹⁾

1) *Institute of Microelectronics, School of Physics Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China*

2) *Key Laboratory of magnetism and magnetic materials, Ministry of Education, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China*

(Received 13 January 2009; revised manuscript received 11 March 2009)

Abstract

A theory for carrier concentration in physically doped organic semiconductors has been presented based on Gaussian energy distribution of the lowest unoccupied molecular orbitals (LUMOs) and the highest occupied molecular orbitals (HOMOs) as well as the Fermi - Dirac distribution of carriers in allowed quantum states. The dependence of carrier concentration on doping concentration, ambient temperature and energy gap of organic semiconductors were numerically investigated. It is shown that carrier concentration will increase with the ambient temperature in doped or undoped organic semiconductors, and the carrier concentration decreases exponentially with the reciprocal of temperature. For intrinsic organic semiconductor, carrier concentration will decrease exponentially with the energy gap (the difference between the average energy levels of HOMO and LUMO) and increase exponentially with the square of the width of Gaussian distribution. We then discussed the effect of doping concentration on carrier concentration for different HOMO and LUMO positions of the dopant relative to that of the host.

Keywords : organic semiconductors, doping, Gaussian distribution of states, carrier concentration

PACC : 7280L, 7120H, 7110

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