

基于粒子群算法的有机半导体NPB传输特性辨识*

刘瑞兰^{1)†} 王徐亮²⁾ 唐超²⁾

1)(南京邮电大学自动化学院, 南京 210036)

2)(南京邮电大学材料学院, 南京 210036)

(2013年8月21日收到; 2013年9月30日收到修改稿)

为了研究有机半导体材料的载流子传输特性, 制备了单层器件ITO/NPB/Ag, 建立了该器件的理论导纳模型. 利用正弦小信号频域测试法得到该器件在不同直流偏压下的频率特性样本. 定义了同时包含有机半导体阻抗实部和虚部的模型参数辨识问题的目标函数, 采用粒子群算法对包括载流子迁移时间 τ_{dc} , 色散度参数 M 和 α 在内的模型参数进行辨识. 为了验证提出方法的有效性, 建立了器件的等效电路模型, 并用最小二乘法辨识出等效电路的时间常数 τ_c . 实验上对1000 nm和1200 nm的单层器件进行频域测试, 经计算发现 τ_{dc} 和 τ_c 之间具有相同的比例关系, 通过对计算出的空穴迁移率 μ_{dc} 进行指数拟合发现, 两种厚度的NPB器件的空穴迁移率与电场强度呈指数增加, 且满足著名的Poole-Frenkel公式.

关键词: 粒子群算法, 有机半导体, 阻抗谱, 迁移率

PACS: 81.05.Fb, 02.60.Ed, 02.70.Hm

DOI: 10.7498/aps.63.028105

1 引言

近年来, 有机发光二极管、有机场效应晶体管 and 有机太阳能电池的研究在世界范围内展开, 有机半导体材料和器件越来越受到人们的关注^[1-3]. 为了获得有机半导体材料结构和载流子传输之间的本质联系, 为设计制备不同需要的有机半导体材料以及优化半导体器件的性能提供理论基础, 有必要研究材料中载流子输运的动力学特性, 而载流子迁移率的大小和色散度是表征有机半导体载流子输运性质的重要参数. 为此, 许多研究人员致力于研究有机半导体载流子传输的模拟数值分析^[4,5]和实测方法^[6-10]. 目前, 常用的测试方法有稳态直流电压-电流法^[6]、飞行时间法、瞬态电致发光法及其修正方法、场效应晶体管方法、电压调制毫米波谱法、光诱导瞬态斯塔克谱方法和阻抗(导纳)谱

法等^[11-15].

时间飞行法是最常用的测量方法之一, 但是该方法设备昂贵, 操作复杂, 测量起来受到诸多限制. 阻抗(导纳)谱法是一种以小振幅正弦波为激励信号的波谱学方法, 在小信号扰动下, 基于空间电荷限制电流理论, 建立理论导纳模型, 研究有机半导体材料的载流子动力学. 1999年Martens等^[12]最早通过导纳谱研究了OC₁C₁₀-PPV (聚对苯乙烯)的空穴传输特性; 2002年, Berkb和Brütting^[13]用类似方法研究了Alq₃的电子传输特性; 2006年, Tsang等^[14]根据导纳谱原理研究4,4',4"-tris(zmethylphenylamino)-triphenylamine m-MTDATA)材料, 模拟在直流电场下无色散时空穴迁移时间与负微分电纳-频率图的峰值频率 τ_T^{-1} 的关系为 $\tau_{dc} = 0.56\tau_T$, 有色散时 $k = 0.56 \pm 0.1$, 继而根据公式算出迁移率; 2011年, Tripathi等^[15]同样基于导纳谱原理, 模拟

* 国家自然科学基金(批准号: 61203213, 11202107)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: liurl@njupt.edu.cn

出迁移时间 τ_{dc} 与阻抗虚部 ($\text{Im}Z$) 峰值频率 τ_r^{-1} 的关系, 在不同色散度下, 得出 τ_{dc} 与 τ_r 的比例系数 k , 文中测量了 m-MTDATA 和 MEH-PPV (聚苯乙烯撑) 器件的阻抗虚部频率图, 进而得出载流子迁移率.

综上所述, 以上各种阻抗 (导纳) 谱方法, 都仅仅使用了阻抗虚部, 通过大量计算机模拟, 找出比例系数 k , 求得迁移时间 τ_{dc} , 最后得出载流子迁移率. 这种方法的缺点在于: 1) 没有使用阻抗实部, 不能充分利用测到的阻抗谱所包含的信息; 2) 不同的有机半导体材料, 其色散度是不知道的, 并且影响半导体的迁移率, 因此, 这种方法测出的载流子迁移率不能代表真实情况. 针对以上问题, 本文提出了一种新的方法: 理论上, 首先建立了包含色散系数和半导体迁移时间的导纳模型, 然后实测了两种厚度的单层器件 ITO/NPB/Ag 的阻抗谱, 用粒子群优化算法 (particle swarm optimization, PSO) 拟合有机半导体器件的阻抗实部和虚部, 直接求出载流子迁移时间 τ_{dc} 以及表征器件的色散度的参数 M, α ; 进而用公式 $\mu_{dc} = d^2/(\tau_{dc}V)$ 得到迁移率 μ_{dc} . 作为对比研究, 把被测器件等效为一个电阻电容串并联电路, 然后用最小二乘法 (least square method, LSM) 辨识等效电路的电阻和电容参数, 计算电路的特征频率 F_r . 算出特征频率对应的时间常数 τ_r . 并给出了 τ_{dc} 和 τ_r 之间的关系.

2 理论模型

2.1 理论导纳模型

考虑一个如图 1 所示的单层器件, 其阴极和阳极之间为待测有机材料, 称为有机层. 为了方便建立理论模型, 假设阳极与有机层之间为欧姆接触以及有机层与阴极之间为电子阻挡层.

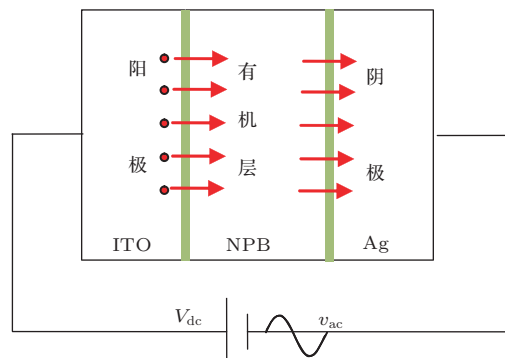


图 1 单层器件结构图

在器件两端加上正向直流偏压 V_{dc} , 在 V_{dc} 的作用下, 空穴由阳极注入, 并且向阴极运动. 固定 V_{dc} 不变, 再在器件上加一个频率 $f = \omega/2\pi$ 的交流小信号 $v_{ac} = V_m \sin(\omega t)$, 将产生一个交流小电流信号 $i_{ac} = I_m \sin(\omega t + \theta)$, 其中 θ 为电流和电压信号的相位差. 则导纳为

$$Y(\omega) = i_{ac}/v_{ac} = G + iB = G + i\omega C, \quad (1)$$

其中, G 为器件电导, B 为器件电纳, C 为器件等效电容. 阻抗

$$Z(\omega) = \frac{1}{Y(\omega)} = \frac{G}{G^2 + B^2} - \frac{B}{G^2 + B^2}i. \quad (2)$$

通过以上假设, 并考虑交流信号线性叠加到直流信号上, 从而可以得出交流电流密度为^[7]

$$j(t) = \varepsilon \mu_{dc}(t) E_{dc}(x) \frac{\partial e(x, t)}{\partial x} + q \mu_{dc}(t) e(x, t) \rho_{dc}(x) + \varepsilon \frac{\partial e(x, t)}{\partial t}, \quad (3)$$

其中 $j(t)$ 为交流电流密度, ε 为介电常数, $\mu_{dc}(t)$ 为载流子迁移率, $e(x, t)$ 和 $E_{dc}(t)$ 为交、直流电场强度, q 为单位电荷电量, $\rho(x, t)$ 为载流子浓度. 对 (3) 式进行傅里叶变换, 并由导纳公式 (1) 得到器件的导纳为

$$Y(\Omega) = \frac{\varepsilon A}{\tau_{dc} d} \left(\frac{\Omega^3}{2i[0.75\bar{\mu}(\Omega)]^2 \{1 - \exp[-i4\Omega/3\bar{\mu}(\Omega)]\} + 1.5\bar{\mu}(\Omega)\Omega - i\Omega^2} \right), \quad (4)$$

其中, A 为器件的有效面积, d 为有机层厚度, Ω 为标准化频率, 定义为

$$\Omega = 2\pi f \tau_{dc} = \omega \tau_{dc}; \quad (5)$$

$\bar{\mu}(\Omega)$ 为标准化迁移率, 定义为

$$\bar{\mu}(\Omega) = \mu(\Omega)/\mu_{dc}; \quad (6)$$

其中 τ_{dc} , μ_{dc} 分别为只有直流偏压时的空穴迁移时间和空穴迁移率.

为了描述无序材料的载流子输运性质, 根据 Scher 和 Montrol^[16] 理论, 引入色散常数 M, α , 标准化迁移率写为

$$\bar{\mu}(\Omega) = \mu(\Omega)/\mu_{dc} = 1 + M(i\Omega)^{1-\alpha}, \quad (7)$$

对于无色散材料, $M = 0$, $\alpha = 1$.

(4)–(7) 式所包含的待辨识参数分别为 M , α , 和 τ_{dc} , 而空穴迁移率可以用下式计算:

$$\mu_{dc} = d^2 / (\tau_{dc} V). \quad (8)$$

2.2 等效电路模型

图 2 显示了 1000 nm 厚度的 ITO/NPB/Ag, 叠加在器件的直流偏压为 3 V 时的 Nyquist 图. 该图近似为一个半圆, 说明器件可以用一个电阻 R 、电容 C 的并联来模拟, 由于曲线不经过坐标原点, 器件的等效电路还应串联一个电阻 R_0 , 如图 3 所示.

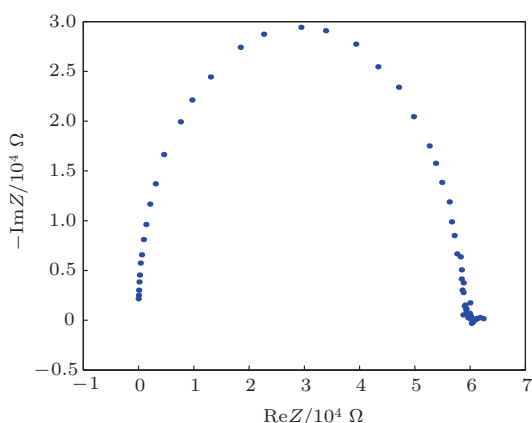


图 2 ITO/NPB/Ag 器件的 Nyquist 图

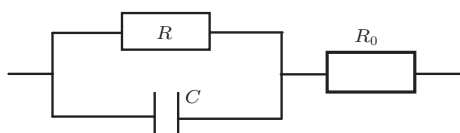


图 3 ITO/NPB/Ag 器件等效电路

在正弦小信号的激励下, 图 3 电路的阻抗为

$$Z = \text{Re}Z + j\text{Im}Z = R_0 + \frac{R}{1 + j\omega RC}, \quad (9)$$

该电路的特性频率 $f_c = \frac{1}{RC}$, 可以证明在该频率处, 阻抗虚部达到最大值.

3 基于 PSO 的理论导纳模型参数辨识

3.1 PSO 简介

PSO 是 Kennedy 等^[17] 在 1995 年提出的一种基于群体智能理论的优化计算技术. 它是对鸟群觅

食过程中的迁徙和聚集的模拟, 更确切地说是对于简单个体组成的群落与环境以及个体之间的互动行为的模拟. 目前 PSO 已广泛应用于函数优化、参数估计和系统控制等领域^[18–23].

在 PSO 中, 粒子的位置代表优化问题的解, 每个粒子由一个速度决定其飞行方向和速率, 每个粒子的优劣取决于目标函数确定的适应值. 假设在一个 D 维的目标搜索空间里, PSO 随机初始化一个由 m 个粒子组成的群体, 其中第 i 个粒子表示为 $X_i = (x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{iD})$, 相应的飞行速度表示为 $V_i = (v_{i1}, v_{i2}, \dots, v_{iD})$. 粒子跟踪两个“极值”在解空间中搜索: 第一个极值是粒子本身所找到的最优解, 即个体极值, 记为 $P_i = (p_{i1}, p_{i2}, \dots, p_{iD})$; 第二个极值是群体所搜索到的最优解, 即全局极值, 记为 $P_g = (p_{g1}, p_{g2}, \dots, p_{gD})$. 具体地, 在第 $k+1$ 次迭代中, 粒子 i 根据以下公式更新速度和位置:

$$V_i^{k+1} = W V_i^k + c_1 r_1 (P_i^k - X_i^k) + c_2 r_2 (P_g^k - X_i^k), \quad (10)$$

$$X_i^{k+1} = X_i^k + V_i^{k+1}, \quad (11)$$

其中, r_1 和 r_2 为 $[0, 1]$ 范围内变化的随机数; c_1 和 c_2 为加速因子, 用来调节每次迭代的步长; W 为惯性权重; k 为迭代次数.

3.2 导纳模型参数辨识步骤

导纳模型待辨识的参数有三个, 分别 M , α , 和 τ_{dc} . 因此粒子的维度为 3, 令 $\theta = [M \ \alpha \ \tau_{dc}]$.

已知的信息为频域法测得器件阻抗谱 $Z(\omega_i)$ 的实部 $\text{Re}(\omega_i)$ 和虚部 $\text{Im}(\omega_i)$, 模型参数辨识步骤如下:

- 1) 定义最大的运行次数 N ;
- 2) 在给定的参数空间随机选取初始粒子群, 并定义适应度函数为

$$J(\theta) = \min \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\text{Re}(\omega_i) - \hat{\text{Re}}(\omega_i, \theta))^2 + (\text{Im}(\omega_i) - \hat{\text{Im}}(\omega_i, \theta))^2; \quad (12)$$

- 3) 根据适应度函数求出个体极值和全局极值根据, 按照 (10), (11) 式进行参数调整;
- 4) 运行次数满足转 5) 步, 否则转 3);
- 5) 从 N 组参数中选取最好的一组作为最终结果.

4 实 验

制备的样品是简单的单层器件, 其结构为阳极/有机层/阴极. 本文以ITO作阳极, Ag作阴极, NPB为待测材料作有机层, 即ITO/NPB/Ag. 阳极ITO的功函数与NPB的最高占据分子轨道能级差很小, ITO与NPB的接触面可以认为是准欧姆接触; 阴极Ag的功函数与NPB的最低未占据分子轨道能级差很大, Ag与NPB的界面起到阻挡电子的作用.

NPB材料从西安瑞联公司购得, 未经进一步纯化; ITO分别用乙醇、丙酮、等离子水超声清洗并烘干, 然后经紫外臭氧仪照射3 min, 增加其功函数; 最后, 通过蒸镀仪在压强 10^{-4} — 10^{-5} Pa下依次分别在ITO上蒸上1000 nm的NPB和50 nm的Ag, 1200 nm的NPB和50 nm的Ag, 各层厚度由表面光度仪测量和控制. 器件制备好后, 在氮气环境和室温条件下, 屏蔽箱里开始测量工作. 电化学工作站对器件上加载一个振幅为25 mV的小交流电压信号, 其频率范围为 10^0 — 10^5 Hz, 在正向直流偏压从2—10 V下, 测量器件的阻抗.

5 结果与分析

采用粒子群算法来估计导纳模型中的3个未知参数, 需要对粒子个数、迭代总次数、惯性权重及加速因子进行赋值, 文献[23]给出了粒子群参数的选择原则. 本文的PSO参数取为: 粒子个数 $m = 20$; 迭代总次数 N 选为1000次; 惯性权重为 $w = 0.9 - 0.7 \times k/N$, 其中 k 为迭代次数, 表示惯性权重从0.9逐渐衰减到0.2; 加速因子

$c_1 = 2, c_2 = 2.4$; 粒子的维数 $D = 3$. 待估计两个色散系数 M, α 的定义区间为(0, 1), 空穴迁移时间 τ_{dc} 的定义区间为(20, 600).

在不同直流偏压下, 用PSO方法对NPB厚度分别为1000 nm和1200 nm单层器件的导纳模型参数 M, α 和 τ_{dc} 进行辨识. 并用LSM求等效电路的特征频率对应的时间常数 $\tau_c = 1/2\pi f_c$, 辨识结果表明, 针对ITO/NPB(1000 nm)/Ag器件, 色散参数 M 在0.12附近, α 在0.32附近. 对于ITO/NPB(1200 nm)/Ag器件, 色散参数 M 在0.14附近, α 在0.32附近. 这两个参数是NPB材料色散性的量度, α 越小, 表明材料色散性越强. 理论上, 对于同一种材料, 在不同的偏压下, 色散性不变; 但实际上, 在制备器件的过程中, 由于材料在蒸镀过程中不均一, 导致测量过程中色散性稍有不同.

图4给出了1000 nm和1200 nm厚度的单层器件, 用PSO方法算出的导纳模型的载流子迁移时间 τ_{dc} 和用LSM算出的等效电路时间常数 τ_c . 比较图4(a)两条曲线对应的数据, 算出 $\tau_{dc} = 0.37\tau_c$, 将图4(b)中的时间常数值代入上式, 发现算出的 τ_{dc} 和用PSO算出的是一致的. 说明采用等效电路模型并用LSM算出时间常数 τ_c , 再乘以0.37即可得出载流子迁移时间.

图5给出了两种方法算出的两种厚度的单层器件载流子迁移时间-直流偏压曲线, 从图中可见两种方法算出的载流子迁移时间基本是一致的. 从图5中还可以看出, 对于相同厚度的器件, 直流偏压越高, 载流子迁移时间越短; 对于厚度不同的器件, 在相同偏压下, 器件越厚, 载流子迁移时间越长. 取两种方法算出的载流子迁移时间的平均值代入(8)式得到载流子迁移率.

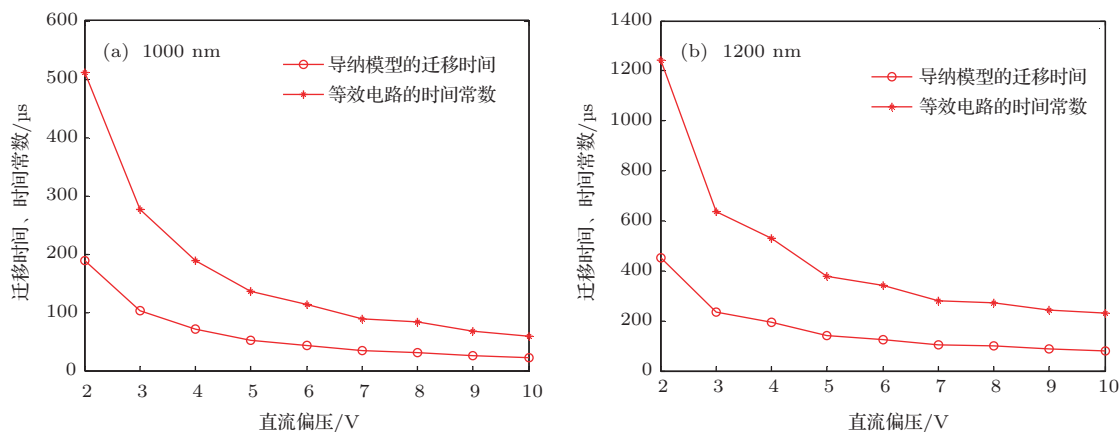


图4 导纳模型的载流子迁移时间 τ_{dc} 、等效电路的时间常数 τ_c -直流偏压图

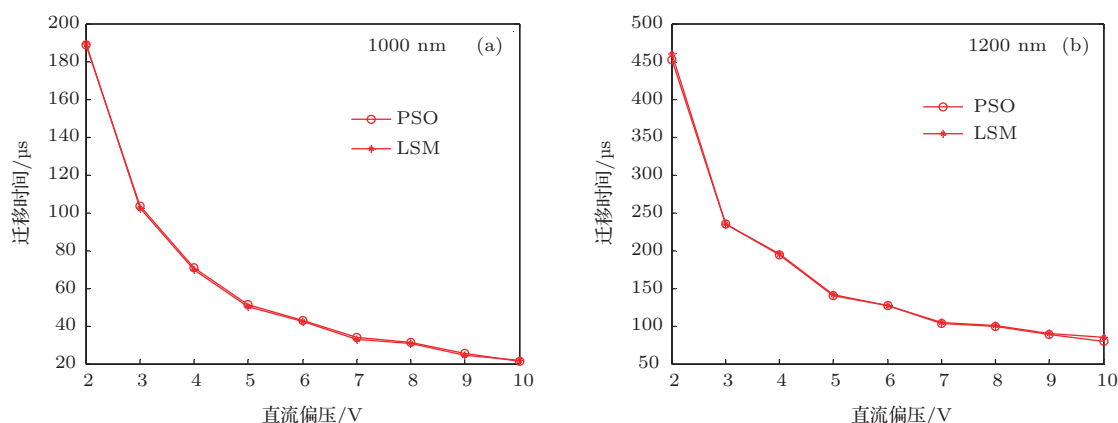


图5 两种方法得到的载流子迁移时间-直流偏压

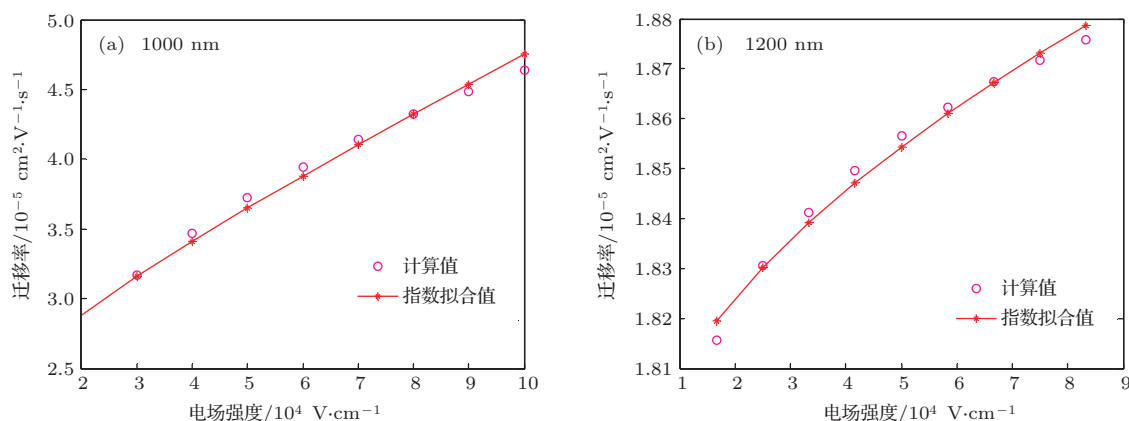


图6 两种厚度器件的迁移率-电场强度关系

图6给出了迁移率 μ_{dc} 和电场强度之间的关系曲线. 从图中可以看出, 迁移率与电场强度呈指数变化, 经过进一步拟合计算, 发现它们之间满足著名的Poole-Frenkel公式 $\mu_{dc} = \mu_0 \exp(\lambda E^{1/2})$. 其中对于1000 nm厚度的器件, $\mu_0 = 1.93 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $\lambda = 2.9 \times 10^{-3} (\text{V}/\text{cm})^{-1/2}$; 对于1200 nm厚度的器件, $\mu_0 = 1.77 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $\lambda = 2.0 \times 10^{-4} (\text{V}/\text{cm})^{-1/2}$.

6 结 论

本文研究了有机半导体材料载流子输运性能的原理、性能参数的辨识方法和步骤. 建立了单载流子注入, 阳极和有机层界面欧姆接触、阴极和有机层界面电子阻挡且无陷阱时的理论导纳模型和等效电路模型. 实验上对1000 nm和1200 nm厚度的单层器件进行频域测试, 经计算发现基于理论导纳模型的粒子群方法获得的载流子迁移

时间与等效电路模型的时间常数之间具有相同的比例系数0.37, 用基于理论导纳模型的粒子群方法还可以辨识出材料自身的色散特性. 最后对两种厚度的器件的载流子迁移率 μ_{dc} 进行分析发现, μ_{dc} 与电场强度之间满足著名的Poole-Frenkel公式 $\mu_{dc} = \mu_0 \exp(\lambda E^{1/2})$.

参考文献

- [1] Xue J, Uchida S, Rand B P, Forrest S R 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 3013
- [2] Angelis F D, Cipolloni S, Mariucci L, Fortunato G 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 3505
- [3] Haddock N J, Domercq B, Kippelen B 2005 *Electron. Lett.* **41** 444
- [4] Peng Y Q, Zhang F J, Song C A 2003 *Chin. Phys. B* **12** 796
- [5] Li X S, Peng Y Q, Yang Q S, Xing H W, Lu F P 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5441 (in Chinese)[李训栓, 彭应全, 杨青森, 邢宏伟, 路飞平 2007 物理学报 **56** 5441]
- [6] Niu L B, Guan Y X 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4931 (in Chinese)[牛连斌, 关云霞 2009 物理学报 **58** 4931]

- [7] Chen Z Y, Ye T L, Ma D G 2009 *Prog. Chem.* **21** 940
- [8] Cheung C H, Tsung K K, So S K 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 8
- [9] Tsang S W, Tong K L, Tse S C, So S K 2006 *Org. Elec.* **7** 6
- [10] Wu C C, Liu T L, Hung W Y, Lin Y T, Wang K T, Chen R T, Chen Y M, Chen Y Y 2003 *J. Am. Chem. Soc.* **125** 3710
- [11] Chen Z Y, Ye T L, Ma D G 2009 *Prog. Chem.* **21** 940 (in Chinese)[陈振宇, 叶腾凌, 马东阁 2009 化学进展 **21** 940]
- [12] Martens H C F, Brom H B, Blom P W M 1999 *Phys. Rev. B* **60** 8489
- [13] Berleb S, Brütting W 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 6601
- [14] Tsang S W, So S K, Xu J B 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 3706
- [15] Tripathi D C, Tripathi A K, Mohapatra Y N 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 3304
- [16] Böttger H, Bryksin V V 1985 *Hopping Conduction in Solids* (Berlin: Akademie-Verlag) p224
- [17] Kennedy J, Eberhart R C 1995 *Proceedings of IEEE International Conference on Neural Networks* Western Australia, 27 November–1 December, 1995 p1942
- [18] Wang X F, Xue H J, Si S K, Yao Y T 2009 *Atca Phys. Sin.* **58** 3729 (in Chinese)[王校锋, 薛红军, 司守奎, 姚跃亭 2009 物理学报 **58** 3729]
- [19] Long W, Jiao J J, Long Z Q 2011 *Atca Phys. Sin.* **60** 110506 (in Chinese)[龙文, 焦建军, 龙祖强 2011 物理学报 **60** 110506]
- [20] Liu C H, Zhang Y J, Zhang J, Wu J H 2011 *Atca Phys. Sin.* **60** 019501 (in Chinese)[刘朝华, 张英杰, 章兢, 吴建辉 2011 物理学报 **60** 019501]
- [21] Pedersen M E H, Chipperfield A J 2010 *Appl. Soft Comput.* **10** 618
- [22] Sedighzadeh D, Masehian E 2009 *Int. J. Comput. Theor. Engineer.* **1** 1
- [23] Shi Y, Eberhart R C 1998 *Evolutionary Programming VII, Springer, Lecture Notes in Computer Science* **1447** p591

Identification for hole transporting properties of NPB based on particle swarm optimization algorithm*

Liu Rui-Lan^{1)†} Wang Xu-Liang²⁾ Tang Chao²⁾

1) (College of Automation, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210036, China)

2) (College of Material Science and Engineering, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210036, China)

(Received 21 August 2013; revised manuscript received 30 September 2013)

Abstract

In order to study the carrier transporting properties in organic semiconductors (OSCs), the samples of single layer structure ITO/NPB/Ag are prepared, and the corresponding admittance model in theory is built. Impedance samples of the structure under different DC bias voltages are obtained by small sinusoidal signal frequency test method. The particle swarm optimization (PSO) algorithm, in which fitness function includes both the real part and the imaginary part of OSC impedance, is used to identify the model parameter including dispersion coefficient M , α and charge-carrier transit time τ_{dc} . To validate the proposed method, an equivalent circuit model of the structure, whose time constant τ_c is identified by least squares method, is built. Two single-layer structures, whose NPB thickness values are respectively 1000 nm and 1200 nm, are tested. Test results show that the charge-carrier transit time τ_{dc} is proportional to the time constant τ_c and the two hole mobility μ_{dc} values both satisfy the famous Poole-Frenkel formula.

Keywords: particle swarm optimization, organic semiconductor, impedance spectrum, mobility ratio

PACS: 81.05.Fb, 02.60.Ed, 02.70.Hm

DOI: 10.7498/aps.63.028105

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61203213, 11202107).

† Corresponding author. E-mail: liurl@njupt.edu.cn