

OLED 器件电荷注入模型的 MATLAB 分析计算

王忆锋, 唐利斌, 岳 清
(昆明物理研究所, 云南 昆明 650223)

摘 要:介绍了电荷从 OLED 金属电极注入到一个随机跳跃体系(例如配对聚合物或分子掺杂聚合物)的模型。它包括电荷载流子从电极的费米能级到介质跳跃态分布尾态之间的注入, 其结果可能是电荷载流子返回到电极, 或者是受到镜像引力势的作用而形成扩散逃逸。后者类似于一维 Onsager 型激子解离。该模型将注入电流处理为电场、温度以及跳跃态分布能量宽度的函数。提出了 OLED 器件中相对电流密度的概念。介绍了用 MATLAB 软件分析计算该模型的方法和技巧。

关键词:电荷注入; 电流密度; 数值仿真模型; 有机发光二极管

中图分类号:TN304.5

文献标识码:A

MATLAB analysis and computation of OLED charge injection model

WANG Yi-feng, TANG Li-bin, YUE Qing
(Kunming Institute of Physics, Kunming 650223, China)

Abstract: The model of charge injection from a metallic electrode of organic light emitting diodes (OLED) into a random hopping system, e. g., a conjugated polymer or a molecularly doped polymer, is presented in this paper. It encompasses injection of a charge carrier from the Fermi level of the electrode into tail states of the distribution of hopping states of the dielectric followed by either return of the charge carrier to the electrode or diffusive escape from the attractive image potential. The latter process resembles Onsager-type geminate pair dissociation in one dimension. The model treats the injection current as a function of electric field, temperature and energetic width of the distribution of hopping states. The concept of relative current density of OLED device is proposed. The methods and skills of analysis and computation of the model with MATLAB is introduced.

Key words: charge injection; current intensity; numerical simulation model; organic light emitting diode

1 引言

近年来, 长寿命、高亮度、低功耗的有机发光二极管 (organic light emitting diode, OLED) 及基于 OLED 的显示器件研发取得了长足进展。OLED 器件需要通过金属-有机半导体接触实现与所在系统其他部分(电路)的接触, 由此衍生的从金属接触往有机固体中的注入问题在技术上具有重要意义^[1]。注入模型的分析涉及一系列繁杂的微积分计算。利用 MATLAB 强大的计算功能对模型进行可视化分析, 具有概念简单、工作量小、易于操作等特点。

2 OLED 电荷注入模型的建立

有机固体通常是绝缘体。有机半导体中的杂质

通常起到相当于电荷载流子陷阱的作用, 而不像无机半导体中的那样, 杂质可以起到电荷载流子源的作用。此规律的一个例外是配对聚合物。例如, 当掺杂浓度为 10^{17} cm^{-3} 时, 以特殊前趋物路径制备的聚对苯撑乙烯 (polyphenylenevinylene, PPV) 可以转化为 P 型材料^[2], 这时在金属接触层附近可以建立起一个 Schottky 型的耗尽区。但是, 在绝大多数情况下, 杂质浓度一般小到不足以对固体内的电场分布

作者简介: 王忆锋(1963-), 男, 工学士, 高级工程师, 主要从事器件仿真研究。E-mail: wangyifeng63@sina.com

收稿日期: 2010-06-02; 修订日期: 2010-07-08

产生扰动;此时暗电流传导非常弱,固体呈现为良好的绝缘体。另一方面,如果接触层允许多数自由载流子通过其中,那么此类固体也可以传导相对较大的电流;如果载流子通过一个表面边界进入,这种情况就称为电荷注入。

电荷注入传导受限于电极接触层所在位置的电荷注入势垒以及材料的电荷输运性质。对于电子,注入势垒由下式给出:

$$\Delta E_e = W_c - A \quad (1)$$

式中, W_c 为阴极的功函数; A 为有机介质的电子亲和势。空穴的注入势垒由下式给出:

$$\Delta E_h = I - W_a \quad (2)$$

式中, I 为电离能; W_a 为阳极的功函数。上述关系说明了空穴和电子输运所需要的能量,分别等价于最高占据分子轨道(highest occupied molecular orbit, HOMO)能级和最低未占据分子轨道(lowest unoccupied molecular orbit, LUMO)能级所在的位置^[1]。根据电荷注入效率以及电荷载流子的迁移率的不同^[2],注入电流可以分为空间电荷限制电流(space charge limited current, SCLC)和注入电荷限制电流(injection limited current, ILC)。ILC 出现在高电场下^[1]。本文的分析是在电流为注入限的假设下展开的,换言之,即假设注入足够弱,这一点等效于输运过程足够快以至于使得空间效应的影响不再重要^[1]。

OLED 器件中,对于电流密度变化有影响的三种机制包括长程隧穿流入、最近邻跳跃以及复合,如图1所示^[3]。文献[1]指出,注入可以理解成热致和电场辅助电荷越过电极与介质界面的输运,它类似于 Onsager 逃逸过程^[4],不引起任何载流子隧穿。

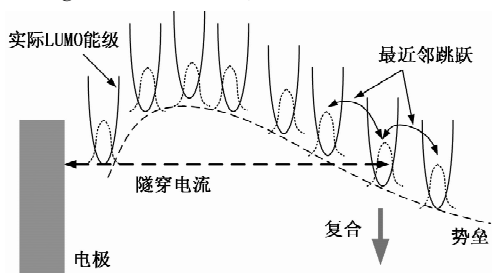


图1 长程隧穿注入、最近邻跳跃以及复合是影响 OLED 器件电流密度变化的三种机制

考虑将一个载流子拉出到距离金属/聚合物界面($x=0$) x 点的情况。根据库仑定律, x 点的电子所受的力为:

$$F = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r(2x)^2} = \frac{\zeta_1 q}{x^2} \quad (3)$$

式中, q 为电子电荷量; ϵ_0 为真空介电常数; ϵ_r 为相对介电常数。为简捷计,引入记号:

$$\zeta_1 = q/(16\pi\epsilon_0\epsilon_r) \quad (4)$$

利用 MATLAB 的 `int()` 命令对式(3)从 $x = \infty$ 到 x 积分,可求出距离金属/聚合物界面 x 点处电子的势能为:

$$\phi_1(x) = \cdots = -q\zeta_1/x \quad (5)$$

当沿 x 方向施加外电场 F_0 时,它在 x 点处产生的势能为:

$$\phi_2(x) = -qF_0x \quad (6)$$

对于与金属/聚合物界面的任意距离 x ,一个载流子相对于电极费米能级的静电势为镜像势能、外部势能以及所在位置位能 E 的迭加,即:

$$U(x, E) = \Delta - q\zeta_1/x - qF_0x + E \quad (7)$$

假设载流子跳跃位置服从关于能量的高斯型状态分布(distribution of states, DOS):

$$g(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{E^2}{2\sigma^2}\right) \quad (8)$$

式(8)表明, $g(E)$ 的方差为 σ ,并以 $E=0$ 为中心。这时有:

$$U(x, 0) = U_0(x) = \Delta - q\zeta_1/x - qF_0x \quad (9)$$

其中, $U_0(x)$ 描述了与电极相距 x 处的静电势能。

初始事件为一个载流子从电极的费米能级流入,假设该载流子能量在 DOS 的中心位置下方的 Δ 处,该载流子注入到距离界面 $x_0 \geq a$ 处的一个局域态, a 为最近邻距离。下面考虑这样一种情况,即一个载流子从接触面起始跳过一段距离 x_0 。除非该载流子返回到接触面,否则它将对注入电流有所贡献。逃逸概率由在式(7)所描述的势场分布中漂移和扩散的相互作用所确定。实际上,这还是一个以能量失序为前提条件的一维 Onsager 问题。此外,载流子从接触面第一次跳跃(首跳)到给定距离 x 的概率还依赖于聚合物中局域态的能量分布。一旦以能量 E_{in} 注入到一个局域态,一个载流子将以能量 E_f 选择最近目标位置、做最容易的跳跃。向上跳跃的能量 E_f 取决于温度、跳跃位置的浓度以及它们的能量分布,但是与能量 E_{in} 无关。这一点对于首跳是从电极到一个局域态的情况也是成立的。因此,在首跳后已经建立起了载流子的热平衡分布。对于足够高的势垒,首跳是最困难的一种情况,因此首跳成功的比例是有限的。接下来的载流子在聚合物中的漂移和扩散可以认为是一种平衡过程,该过程决定了一个载流子迁徙进入体内的概率;在平衡条件下,这一概率不依赖于协助载流子完成首跳的局域态能量 E_{in} 。因此,注入电流密度可以写为^[1]:

$$j_{inj} = q\nu_0 \int_a^\infty \exp(-2\gamma x_0) w_{esc}(x_0) dx_0 \times$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \text{Bol}(E') g[U_0(x_0) - E'] dE' \quad (10)$$

其中, ν_0 为一个频率量, 该量在文献中的称谓术语包括尝试-跳跃(attempt-to-jump)频率^[1]、有效指前因子(effective preexponential factor, 文献[2]第7页), 逃逸频率(escape frequency)^[5], 或简单地称为频率因子(文献[2]第45页)。 $\nu_0 = 10^{12} \text{ s}^{-1}$ 是常用的一个值^[2]。

此外, 式(10)中的 γ 为局域化半径的倒数, w_{esc} 为一个载流子免于表面复合的概率; 函数 $\text{Bol}(E)$ 定义为^[1]:

$$\text{Bol}(E) = \begin{cases} \exp[-E/(k_B T)] & E > 0 \\ 1 & E < 0 \end{cases} \quad (11)$$

式中, k_B 为玻尔兹曼常数; T 为温度。

为了确定 w_{esc} 的值, 需要求解关于载流子密度 $p(x)$ 的一维 Fokker-Planck 方程:

$$\frac{d}{dx} \left[-\mu p(x) \frac{1}{q} \frac{dU(x)}{dx} - q\kappa \frac{dp(x)}{dx} \right] = q\delta(x - x_0) \quad (12)$$

其中的势能分布函数 $U(x)$ 由式(7)给出; μ 为迁移率; κ 为扩散率。 δ 表示狄拉克函数, 它是定义在区间上并具有以下性质的函数:

$$\textcircled{1} \delta(x - x_0) = \begin{cases} 0, & x - x_0 \neq 0 \\ \infty, & x - x_0 = 0 \end{cases} \quad (13)$$

$$\textcircled{2} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - x_0) dx = 1 \quad (14)$$

将式(9)代入式(12), 可得:

$$d \left[-\kappa \frac{dp(x)}{dx} + \mu \left(F_0 - \frac{\zeta_1}{x^2} \right) p(x) \right] = \delta(x - x_0) dx \quad (15)$$

对式(15)做一次积分, 利用积分性质及式(14), 可以写出:

$$-\kappa \frac{dp(x)}{dx} + \mu \left(F_0 - \frac{\zeta_1}{x^2} \right) p(x) + j_0 = \begin{cases} 0 & x < x_0 \\ 1 & x > x_0 \end{cases} \quad (16)$$

从计算的角度来说, j_0 是积分过程中产生的一个任意常数; 对于本文分析的问题, j_0 的物理意义是往后流向电极的载流子束流的量度^[1]。

MATLAB 提供了一个单位阶梯函数 Heaviside(), 其定义为:

$$u(t - a) = \begin{cases} 0, & t < a \\ 1, & t > a \end{cases} \quad (17)$$

利用 Heaviside() 函数, 式(16)可以写为下列形式:

$$-\kappa \frac{dp(x)}{dx} + \mu \left(F_0 - \frac{\zeta_1}{x^2} \right) p(x) + j_0 = \text{Heaviside}(x - x_0) \quad (18)$$

因为被局域在聚合物的表面, 即 $x = a$ 处的跳跃位置的载流子最有可能一次快速跳跃至电极, 故载流子密度必须满足下列边界条件:

$$p(x = a) = 0 \quad (19)$$

在式(19)给定的边界条件下利用 dsolve() 命令求解式(18), 整理后可得:

$$p(x) = \exp \left[\frac{\mu}{\kappa} \left(F_0 x + \frac{\zeta_1}{x} \right) \right] \int_a^x \frac{j_0 - 1 + \text{Heaviside}(x_0 - z_1)}{\kappa} \cdot \exp \left[-\frac{\mu}{\kappa} \left(F_0 z_1 + \frac{\zeta_1}{z_1} \right) \right] dz_1 \quad (20)$$

由于整个逃逸过程仅需要几次跳跃, 而且大多数扩散出现在弱电场的区域, 故迁移率和扩散率两者之间满足爱因斯坦关系, 即:

$$\mu/\kappa = q/(k_B T) = \zeta_2 \quad (21)$$

另外引入记号:

$$c_1 = F_0 \zeta_2, c_2 = \zeta_1 \zeta_2 \quad (22)$$

根据微积分原理, 式(20)可以分解为:

$$p(x) = \exp \left(c_1 x + \frac{c_2}{x} \right) \cdot \left\{ \int_a^{x_0} \frac{j_0}{\kappa} f_e(z_1) dz_1 + \int_{x_0}^x \frac{j_0 - 1}{\kappa} f_e(z_1) dz_1 \right\} \quad (23)$$

其中:

$$f_e(x) = \exp \left(-c_1 x - \frac{c_2}{x} \right) \quad (24)$$

注意到式(23)中 $\{\dots\}$ 项外的指数项随着 x 的增加呈指数型增长。另一方面, 当 $x \rightarrow \infty$ 时载流子密度仍为有限 ($p < \infty$), 故 j_0 的值必须满足使式(23)中的 $\{\dots\}$ 项为零的条件, 即:

$$j_0 \int_a^{x_0} f_e(z_1) dz_1 + (j_0 - 1) \int_{x_0}^{\infty} f_e(z_1) dz_1 = 0 \quad (25)$$

由此可得:

$$j_0 = \int_{x_0}^{\infty} f_e(z_1) dz_1 / \int_a^{x_0} f_e(z_1) dz_1 = 0 \quad (26)$$

由于电荷守恒, 当 $x \rightarrow \infty$ 时电流密度 j_{∞} 与 j_0 之间满足下列关系:

$$j_{\infty} = 1 - j_0 \quad (27)$$

于是根据定积分的性质可以写出:

$$j_{\infty} = 1 - j_0 = \dots = \int_a^{x_0} f_e(z_1) dz_1 / \int_a^{\infty} f_e(z_1) dz_1 = w_{\text{esc}}(x_0) \quad (28)$$

式(28)即为一维情况下描述光生载流子产出量的 Onsager 方程^[4]; 其中 $j_{\infty} = w_{\text{esc}}(x_0)$ 关系的导

出,是因为式(12)右端中的总注入电流被归一化为1,故 j_{∞} 的值事实上代表了载流子逃逸概率 $w_{\text{esc}}^{[1]}$ 。 w_{esc} 的值强烈依赖于距离 x_0 ,最小值为点间(intersite)距离 a ,该值一般不小于0.6~0.7 nm。弱注入的条件意味着靠近接触层的地方缺少空间电荷。这一条件又进而要求对于占据接

触层附近一个跳迁位置的任何载流子来说,其势能相对于接触金属的费米能级必须为正,即 $U_0(a) > 0$,于是有:

$$\Delta > qF_0 a + q\zeta_1/a \quad (29)$$

在式(29)给定的条件下,将式(27)代入式(10)可得:

$$j_{\text{inj}} = q\nu_0 \frac{\int_a^{\infty} \exp(-2\gamma x_0) dx_0 \times \int_a^{x_0} f_e(z_1) dz_1 \times \int_{-\infty}^{\infty} \text{Bol}(E') g[U_0(x_0) - E'] dE'}{\int_a^{\infty} f_e(z_1) dz_1} \quad (30)$$

3 OLED 电荷注入模型的 MATLAB 计算

式(30)为文献[1]中给出的 OLED 电极注入模型的形式,从中可以看出模型最终归于定积分的计算问题。为便于编程计算,将式(30)改写为:

$$j_{\text{inj}} = \frac{q\nu_0 \cdot I_1 I_2 (I_3 + I_4)}{\sqrt{2\pi\sigma} \cdot I_5} \quad (31)$$

其中:

$$I_1 = \int_a^{\infty} \exp(-2\gamma x) dx, I_3 = \int_0^{\infty} \exp(-c_3 x - c_4(c_5 - x)^2) dx, I_4 = \int_{-\infty}^0 \exp(-c_4(c_5 - x)^2) dx \quad (32)$$

$$c_3 = 1/(k_B T), c_4 = 1/(2\sigma^2), c_5 = \Delta - \zeta/x_0 q F_0 x_0 \quad (33)$$

另外:

$$I_2 = \int_a^{x_0} f_e(x) dx, I_5 = \int_a^{\infty} f_e(x) dx \quad (34)$$

对于积分项 I_1, I_3 和 I_4 ,顺序利用 MATLAB 的求定积分、求极限以及化简命令,可得:

$$I_1 = \dots = \frac{1}{2\gamma \exp(2\gamma a)}$$

$$I_4 = \dots = \frac{1}{2\sqrt{\frac{\pi}{c_4}}}$$

$$[1 - \text{erf}(\sqrt{c_4} c_5)] \quad (35)$$

$$I_3 = \dots = \frac{1}{2\sqrt{\frac{\pi}{c_4}}} \left\{ 1 - \text{erf}\left(\frac{c_3 - 2c_4 c_5}{2\sqrt{c_4}}\right) \right\} \cdot$$

$$\exp\left[\frac{c_3(c_3 - 4c_4 c_5)}{4c_4}\right] \quad (36)$$

式中,erf()为误差函数,定义为:

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-t^2) dt \quad (37)$$

可以将 MATLAB 输出的 I_1, I_3 和 I_4 结果直接复制粘贴到程序中使用。调试程序时发现若直接计算积分项 I_3 即式(36),会出现 ∞ 的结果;但此时其中的 $\{1 - \text{erf}(\dots)\}$ 项实际上已经等于零。可用条件判断语句 if...else...end 来避免此问题。

对于积分项 I_2 ,无法求出其解析表达式,可以用 vpa(int(...)) 命令求出其数值解。

式(31)分母中的无穷积分项 I_5 无法按照上述方法计算,可以根据数值逼近理论和方法求解^[6]。对于本文讨论的问题,一般执行几次 vpa(int(...)) 命令即可以确定一个数 r_m ,使得:

$$I_5 = \int_a^{\infty} f_e(x) dx \approx I_m = \int_a^{\gamma_m} f_e(x) dx \quad (38)$$

从而将积分区间从无穷变为有限,随后可用 vpa(int(...)) 命令求出 I_5 的值。

在式(31)两端除以 $q\nu_0$,可得:

$$r_{\text{inj}} = \frac{j_{\text{inj}}}{q\nu_0} = \frac{I_1 I_2 (I_3 + I_4)}{\sqrt{2\pi\sigma} \cdot I_5} \quad (39)$$

r_{inj} 不妨称之为相对电流密度,其好处是可以暂时不必考虑 ν_0 具体数值的大小。换言之,可以认为 $q\nu_0$ 的引入相当于把相对电流密度曲线整体平移了一段距离。 ν_0 的值随不同的材料体系而异。由于电流密度是一个可测试的量,故根据式(39)或可计算出 ν_0 的值。

当温度 $T=300$ K、点间距离 $a=0.6$ nm, DOS 均方差 $\sigma=0.08$ eV 时,不同注入势垒 Δ 下的相对电流密度 r_{inj} 与电场强度 F_0 之间的关系曲线如图2所示。从图中可以看到,注入电流随着 Δ 的减

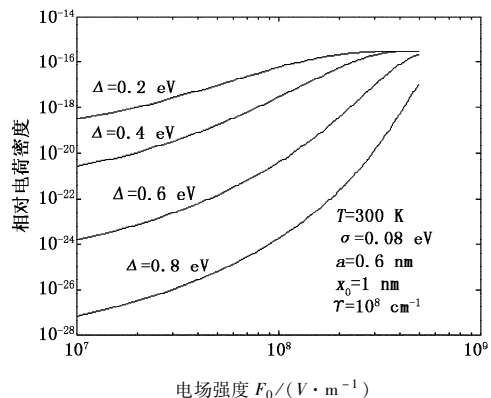


图2 相对电荷密度与电场强度 F_0 之间的关系曲线

小而增加;在大电场和小势垒的情况下, $r_{inj}(F_0)$ 趋于饱和。图3画出了当 $\Delta=0.4\text{ eV}$ 时,不同温度下的 $r_{inj}(F_0)$ 变化曲线。可以将模型的计算结果与测试数据做拟合比较分析^[1]。

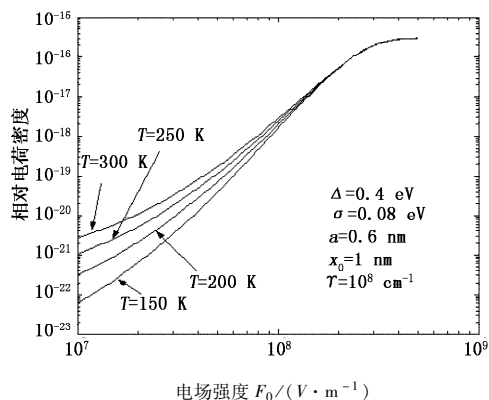


图3 当势垒高度 $\Delta=0.4\text{ eV}$ 时,不同温度下相对电荷密度与电场强度 F_0 之间的关系曲线

4 结束语

电荷输运及电极注入在 OLED 器件优化设计中具有重要作用^[3]。本文介绍的模型将注入类似于有机固体中的光致电离(photoionization)来处理,尽管简单,但它抓住了相关过程的物理本质^[1]。首跳对于整个注入过程的电场和温度的依赖性最重要,贡献也最大。该模型将电极/介质界面附近产生的电荷/镜像电荷对分解为与温度和电场相关 Onsager

型扩散过程。借助于 MATLAB 软件,可使包括计算、编程、绘图在内的模型可视化分析过程大为简化。

参考文献:

- [1] V I Arkhipov, E V Emelianova, Y H Tak, et al. Charge injection into light-emitting diodes: theory and experiment [J]. Journal of Applied Physics, 1998, 84 (8): 848 - 856.
 - [2] Jan Kalinowski. Organic light-emitting diodes: principles, characteristics and processes [M]. New York: Marcel Dekker, 2005.
 - [3] B Masenelli, E Tutis, M N Bussac, et al. Numerical model for injection and transport in multilayers OLEDs [J]. Synthetic Metals, 2001, 122: 141 - 144.
 - [4] Daniel F Blossey. One-dimensional onsager theory for carrier injection in metal-insulator systems [J]. Physics Review B, 1974, (15): 5183 - 5187.
 - [5] Hong-Jian Li, Ru-Hui Zhu, Xue-Yong Li, et al. Determination of the optimal thickness of inserted LiF in bilayer organic light-emitting devices [J]. Solid State Communications, 2007, 144: 445 - 449.
 - [6] WANG Yi-fing, MAO Jing-xiang. A simple method for calculating Fermi function with MATLAB and numerical approximation [J]. Infrared, 2008, 29(8): 34 - 36.
- 王忆锋, 毛京湘. 用 MATLAB 和数值逼近方法实现费米函数的简捷计算 [J]. 红外, 2008, 29(8): 34 - 36.