

文章编号:1007-2780(2022)08-0980-17

OLED 器件电学物理理论综述

于立帅, 苏煜皓, 杨菲玲, 杨奕琨, 刘飞龙*, 周国富

(华南师范大学 华南先进光电子研究院, 彩色动态电子纸显示技术研究所, 广东省光信息材料与技术重点实验室, 广东 广州 510006)

摘要:以有机发光二极管(Organic light-emitting diode, OLED)等为代表的新型显示技术已成为新一代信息技术的先导性支柱产业。尽管 OLED 在材料与器件叠层设计工艺等核心技术上已取得巨大突破,但目前业界研发仍然主要依靠试错法(trial-and-error),对于器件内部物理机理的理解仍然处于定性、经验性的阶段。本文系统地阐述了 OLED 器件物理理论,特别是对如何从物理上描述组成 OLED 器件的非晶无序分子体系、如何描述电荷传输和激子过程、如何计算器件光电性能、以及如何将物理理论应用于实验 OLED 研发,进行了详细的介绍。

关键词:OLED; 高斯无序模型; 三维动力学蒙特卡罗模拟; 三维主方程; 漂移-扩散模型

中图分类号:TN383+.1; TN873+.3 **文献标识码:**A **doi:**10.37188/CJLCD.2022-0105

Review on theories of electrical physics in OLEDs

YU Li-shuai, SU Yu-hao, YANG Fei-ling, YANG Yi-guan, LIU Fei-long*, ZHOU Guo-fu

(Guangdong Provincial Key Laboratory of Optical Information Materials and Technology, Institute of Electronic Paper Displays, South China Academy of Advanced Optoelectronics, South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: New display technologies such as organic light-emitting diodes (OLEDs) have become a key industry of information technology. Although great breakthrough has occurred in OLED technologies such as materials and stack design processes, currently the research and development still mainly rely on trial-and-error approaches, and the understanding of the physical mechanism of the device remains mostly qualitative and empirical. In this article, the physical theories of OLEDs are systematically introduced and reviewed, especially focusing on how to physically describe the amorphous disordered nature of molecular systems, how to describe charge transport and excitonic processes, how to calculate the optoelectronic properties of devices, and how to apply these theories to experimental OLED research and development.

收稿日期:2022-03-31; **修订日期:**2022-04-15.

基金项目:广州市科技计划(No. 2019050001); 广东省“珠江人才计划”引进领军人才计划(No. 00201504); 教育部“长江学者和创新团队发展计划”项目滚动支持(No. IRT_17R40); 广东省光信息材料与技术重点实验室(No. 2017B030301007)

Supported by Science and Technology Program of Guangzhou (No. 2019050001); Leading Talents of Guangdong Province Program (No. 00201504); Program for Changjiang Scholars and Innovative Research Teams in Universities (No. IRT_17R40); Guangdong Provincial Key Laboratory of Optical Information Materials and Technology (No. 2017B030301007)

*通信联系人, E-mail: feilongliu@m.scnu.edu.cn

Key words: OLED; Gaussian disorder model; three-dimensional kinetic monte carlo simulations; three-dimensional master equations; drift-diffusion model

1 引言

有机发光二极管(OLED)基本原理为通过电光转换实现发光。在外加电压下,带负电的电子和带正电的空穴注入由导电分子组成的非晶薄膜层,电子与空穴相遇形成激子,激子辐射性复合发射光子。OLED中按照不同发光机制分为荧光、磷光、热活化延迟荧光(TADF)等多种发光材料。为实现高效发光,OLED器件通常设计为多层叠层结构,每层由不同分子构成并实现相应的功能,如电荷注入、电荷传输、电荷阻挡、发光、激子传输与阻挡等。目前主流应用于显示领域的OLED器件由真空蒸镀法制备,但溶液制备OLED领域也在快速发展中^[1-5]。

从物理角度来看,OLED为非晶无序分子体系,其电荷迁移率低,材料带隙大。对于此类材料的物理性质,最早由Mott和Anderson等人研究(诺贝尔物理学奖)。Mott和Gurney最早提出了空间电荷限制电流(Space charge limited current, SCLC)理论^[6],Anderson最早提出Anderson局域化的概念,即在无序体系中电子波函数定域化^[7]。他们的早期研究(可称为“第零代模型”)为OLED物理理论奠定了基础。

OLED物理理论研究的意义在于帮助实验更好地理解器件内部的机理。例如,如何理解实验测得的电流-电压曲线。如果采用第零代简单公式模型,则仅可以得到一个粗略的迁移率数值;如果采用第一代一维模型,则从同样的实验结果中,不仅可以得到迁移率,还可以得到器件内部的载流子、电场、发光区域等空间分布;而如果进一步采用第二代三维离散模型,则除了获得上述信息,还可以提取出材料的能量无序度、电子在分子之间的转移速率等信息;而最终的目标则是通过第三代从分子到器件多尺度模型,实现从分子结构到器件电学性能的全方位预测。

2 第零代模型:简单公式

随着OLED的诞生与发展,OLED的物理模型也历经多年发展,由简单到复杂,由经验性到机理性。目前描述OLED的物理模型大致可分三代,如图1所示。即第一代“一维漂移扩散”模型,第二代“三维点阵”模型,以及第三代“从分子到器件多尺度”模型。其中红色(蓝色)箭头表示空穴(电子)传输^[8-9]。而在第一代模型之前研究OLED常用的是经验性的迁移率公式,也就是第零代模型。

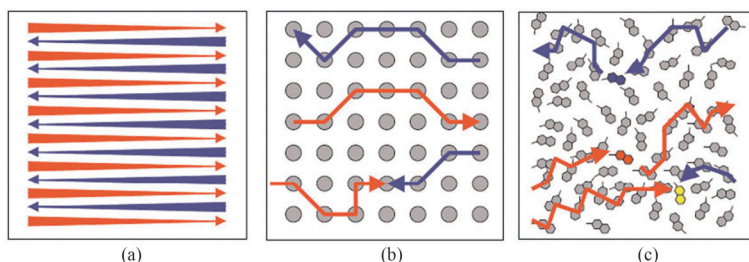


图1 OLED器件物理模型示意图。(a)第一代“一维漂移扩散”模型;(b)第二代“三维点阵”模型;(c)第三代“从分子到器件多尺度”模型^[8]。

Fig. 1 Schematics of OLED device physics models. (a) First generation “one-dimensional drift-diffusion” model; (b) Second generation “three-dimensional lattice” model; (c) Third generation “from molecular to device multi-scale” model.

Mott和Gurney最早发现,在低迁移率材料中,电流密度 J 与电压 V 的关系不同于导体的线性欧姆定律,而是符合平方关系,即SCLC公式:

$$J = \frac{9}{8} \epsilon \mu \frac{V^2}{L^3}, \quad (1)$$

其中: J 是电流, ϵ 与 μ 分别是介电常数与迁移率,

V 是外加电压, L 是器件厚度。导致这个结果的原因是: (1) 材料带隙大, 本征载流子浓度可忽略; (2) 载流子迁移率低, 载流子在器件内部运动慢。这两个原因共同导致外部注入的载流子浓度占主导, 器件内部不再为电中性, 形成空间电荷, 阻碍进一步的同类电荷注入。该模型依然是当前国内 OLED 领域常用的电学表征手段, 即通过实验测量 J - V 曲线, 提取出经验性的迁移率数据。而该公式的得出忽略了电极电荷注入、扩散电流以及低电压等因素, 因此只适用于单层纯材料单载流子器件以及空间电荷限制电流的简单情况, 对于多层掺杂双载流子器件以及低电压的情况都不适用^[5]。

R. H. Parmenter 和 W. Ruppel 早期研究了单层纯材料双载流子器件的情况, 他们发现在空间电荷限制电流情况下, 对于单载流子情况的式 (1) 可以扩展至双载流子情况:

$$J = \frac{9}{8} \epsilon \mu_{\text{eff}} \frac{V^2}{L^3}, \mu_{\text{eff}} = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{2\pi\mu_e\mu_h}{\mu_0(\mu_e + \mu_h)}}, \quad (2)$$

其中 μ_{eff} 为等效迁移率, 由电子迁移率 μ_e 、空穴迁移率 μ_h 以及复合迁移率 μ_0 组成^[10]。

J. Shao 和 G. T. Wright 早期研究了在 SCLC 情形下, 对器件施加交流电压时的电容, 其测得的电容并非简单的几何电容 $C_{\text{geo}} = \epsilon/L$, 而是 $3/4 C_{\text{geo}}$ ^[11]。该结果的内在原因为载流子空间电荷对外加电压的响应为非线性, 并且有滞后性。

在实际器件测量中, 人们发现特别是对于电子传输, 有时电流-电压关系为高次方 ($J \sim V^\alpha$, $\alpha > 2$), 该结果表明器件内部存在指数分布的电子缺陷态, 即缺陷限制空间电荷电流 (Trap-limited SCLC)^[12-13], 由 Mark 和 Helfrich 提出:

$$J = N_c e \mu_e \left(\frac{\epsilon}{e N_i e^{E_c/k_B T_i}} \right)^{r+1} \left[\left(\frac{2r+1}{r+1} \right)^{r+1} \left(\frac{r}{r+1} \right)^r \right] \frac{V^{r+1}}{L^{2r+1}}, \quad (3)$$

其中: N_c 为有效态密度, e 为基本电荷, N_i 为缺陷态密度, E_c 是缺陷能级的最大值, 缺陷态能级分布在材料带隙中 $E < E_c$, T_i 是决定缺陷态分布宽度的“缺陷态等效温度”。

上述物理模型均由简单公式描述 OLED 器件电荷传输特性, 于 20 世纪 60 年代及以前提出。但这些模型均为理想化的经验模型, 一般只适用于无注入势垒单层纯材料器件, 忽略了

实际器件的多层、混合材料等复杂情形。而且对于迁移率的提取也不够精确, 对于器件物理的认识也不够深入, 也因此促使了更完善的后续物理模型发展。

3 第一代模型: 一维连续模型

3.1 漂移扩散方程

如图 1(a) 所示, 一维连续器件模型是将器件在从阳极到阴极的方向 (x 方向) 上用符合物理的方程描述, 同时假设另外两个方向 (y, z 方向) 为均一的。物理方程为连续性的微分方程, 其典型代表是半导体物理中常用的漂移-扩散模型, 该模型描述器件内部的载流子浓度 (电子浓度 n 、空穴浓度 p)、电场 $F = -\partial U / \partial x$ 、电势 U 、载流子复合 (R) 与产生 (G) 等的空间分布, 同时可以计算电流密度-电压关系^[14-15]。

器件内部的电流分为电子电流 J_n 和空穴电流 J_p , 对于每一种载流子, 又包括漂移电流 J_{drift} 和扩散电流 $J_{\text{diffusion}}$ 。漂移电流由带电粒子受到的电场力驱动, 扩散电流由载流子浓度差驱动:

$$\begin{cases} J_n = e \mu_n n F + D_n \frac{\partial n}{\partial x} \\ J_p = e \mu_p p F - D_p \frac{\partial p}{\partial x} \end{cases}, \quad (4)$$

其中: $D_n (D_p)$ 为电子 (空穴) 的扩散系数。

在漂移-扩散模型中电子和空穴的输运由时间相关的连续性方程描述:

$$\begin{cases} \frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{e} \frac{\partial J_n}{\partial x} + G - R \\ \frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{1}{e} \frac{\partial J_p}{\partial x} + G - R \end{cases}, \quad (5)$$

$G(R)$ 是载流子产生 (复合) 率。同时电势与载流子浓度之间关系符合泊松方程:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} = \frac{e}{\epsilon} (n - p), \quad (6)$$

载流子的复合机理分为 Langevin 直接复合 R_L 和 SRH (Shockley-Read-Hall) 缺陷辅助复合 R_{SRH} 两类^[16], 其中 Langevin 复合由载流子迁移率和载流子浓度决定:

$$R_L = \frac{e}{\epsilon} (\mu_n + \mu_p) (np - n_i^2), \quad (7)$$

其中: n_i 为本征载流子浓度, 由于有机分子带隙很高, n_i 通常很小。SRH 复合由在材料带隙中的缺

陷浓度及缺陷能级位置决定:

$$R_{\text{SRH}} = \frac{C_n C_p N_t (np - n_1 p_1)}{C_n (n + n_1) + C_p (p + p_1)}, \quad (8)$$

其中: C_n 和 C_p 分别为电子和空穴的俘获系数, N_t 为缺陷密度, n_1 、 p_1 与缺陷能级位置相关。具体器件中哪种复合机制占主导可以通过亚导电区域的电流-电压关系理想因子(Ideality factor)判断^[16]。

漂移-扩散模型可以同时描述器件电流受空间电荷限制(SCLC)和受注入限制(Injection limited current, ILC)的情况。在注入势垒较小时(<0.3 eV), 电流是空间电荷限制的。随着注入势垒进一步增加, 电流开始减小, 表明电流开始受到注入限制。在空间电荷限制情况下, 器件中的电场与载流子浓度分布是高度不均匀的, 在注入电极附近电场很小。在注入限制情况下, 器件中的电场与载流子浓度几乎均匀分布, 随着偏压的增加, 载流子浓度显著增加, 但是相对于空间电荷限制电流来说小得多^[14]。漂移扩散方程组可以通过 Scharfetter-Gummel 方法^[17]或者 Bonham-Jarvis 方法^[18]来迭代求解。

3.2 高斯无序的影响

对于 OLED 无序非晶有机半导体系统, 其态密度 $g(E)$ 为高斯分布。即不同分子的 HOMO、LUMO 能级由于分子之间的相互作用, 发生展宽^[19]:

$$g(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{E^2}{2\sigma^2}\right), \quad (9)$$

其中 E 为分子能级; σ 为高斯分布的标准差, 通常为 0.1 eV 左右。高斯无序的能级分布导致迁移率不能由简单的 Poole-Frenkel 公式描述, 而是与载流子浓度、电场和温度密切相关, 见下文三维点阵模型。

除了迁移率, 高斯无序还影响迁移率与扩散系数之间的关系, 使其符合广义的爱因斯坦关系:

$$D(T, n, F) = \frac{k_B T}{e} \mu(T, n, F) g_3(T, n), \quad (10)$$

其中 T 为材料温度, n 为载流子浓度, F 为电场强度, g_3 为大于 1 的增强因子^[19-20]。

高斯无序同时决定了电极-有机层界面的载流子浓度。假设导体电极与有机层第一层分子处于近似热平衡状态, 则载流子注入符合 Emtage-O'Dwyer 模型^[21]:

$$n(x=0) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{g(E)}{1 + \exp\left(\frac{E + e\Phi'}{k_B T}\right)} dE, \quad (11)$$

$$\Phi' = \Phi - \sqrt{\frac{eF(x=0)}{4\pi\epsilon}}, \quad (12)$$

其中式(12)为镜像电荷作用导致的等效注入势垒降低效应。

漂移扩散理论在 OLED 中已经有广泛的应用, 多个研究组进一步发展了该模型, 例如如何处理不同有机材料的界面、如何处理金属-有机材料界面偶极矩、如何处理非平衡效应等^[22-26]。值得一提的是, 简单公式模型方程(1)~(3)可通过漂移扩散理论方程(4)~(6)在适当的近似条件下得出。同时, 利用漂移扩散模型, 可以结合交流阻抗测量, 定量分析电极-有机材料界面势垒高度^[27]。

3.3 激子动力学

OLED 中由于载流子定域化, 电子和空穴复合会产生激子(Exciton)^[28-31]。OLED 中的激子一般为定域化的 Frenkel 类激子, 与 Wannier 类激子相比, Frenkel 类激子半径小, 结合能大, 在室温下相对稳定。激子通常可以被看作准粒子。根据组成激子的电子与空穴自旋的不同, 可分为单线态(Singlet)和三线态(Triplet)。荧光材料中单线态发光, 即通过辐射光子将激子能量释放, 通常寿命较短; 三线态不发光, 其能量通过分子振动释放, 通常寿命较长。磷光材料中通常含有重金属元素(铱、铂等), 根据量子力学自旋-轨道耦合效应正比于原子序数四次方的特点, 可实现三重态发光。在热延迟荧光(TADF)材料中, 电子与空穴的前线轨道(Frontier Orbitals)耦合较弱, 三线态激子与单线态激子能量差较小, 因此在室温下可通过热能量实现三线态向单线态的转移。

当器件中激子浓度较高时, 激子之间可发生湮灭, 激子-极化子(电子或空穴)可发生猝灭, 这些过程导致激子损失以及器件效率滚降, 特别是磷光材料中的三线态由于其寿命较长, 三线态-三线态湮灭(TTA)和三线态-极化子猝灭(TPQ)为磷光 OLED 中激子动力学的重要过程。OLED 的三线态激子变化可由式(13)描述^[32-33]:

$$\frac{\partial N_{\text{ex}}}{\partial t} = \frac{J}{ed} - k_p n_p N_{\text{ex}} - \frac{1}{2} k_{\text{TT}} N_{\text{ex}}^2 - \frac{N_{\text{ex}}}{\tau}, \quad (13)$$

其中: N_{ex} 为三线态激子密度, J/ed 为三线态激子生成率, d 为激子产生区域的厚度, k_p 是三线态激子-极化子相互作用速率常数, n_p 为极化子体密度, k_{TT} 为三线态-三线态激子相互作用速率常数, τ 为激子寿命。

式(13)中未考虑激子产生的空间分布不均匀性,若考虑器件内部一维激子的分布,则式(13)可进一步改写为^[26]:

$$\frac{\partial N_{\text{ex}}}{\partial t} = -\frac{\partial J_{\text{ex}}}{\partial x} + R - G - k_p n_p N_{\text{ex}} - \frac{1}{2} k_{\text{TT}} N_{\text{ex}}^2 - \frac{N_{\text{ex}}}{\tau}, \quad (14)$$

$$J_{\text{ex}} = -D_{\text{ex}} \frac{\partial N_{\text{ex}}}{\partial x}, \quad (15)$$

其中: J_{ex} 为激子扩散流; D_{ex} 为激子扩散系数,其内部包括了 Förster 和 Dexter 两种激子扩散机制。

与第零代简单公式模型相比,第一代一维模型包含了电极的电荷注入、扩散电流、低电压情况等因素,迁移率作为输入参数,虽然 Poole-Frenkel 公式可以描述迁移率受温度的影响,但是无法从物理上解释迁移率与电场、温度、载流子浓度的依赖关系与物理机制。由于第一代模型是连续性模型,也无法准确描述混合材料中分子混合情形与激子在主客体混合材料体系中的行为,因为主客体分子混合的 OLED 器件中激子-激子相互作用速率受掺杂浓度的影响,并且速率因子 k_p 和 k_{TT} 不一定为常数。

4 第二代模型:三维离散模型

4.1 载流子的高斯无序模型

在上述第一代模型中,假设 OLED 器件为连续介质,未考虑实际分子的不连续性和分子能级的无序性。为了理解迁移率的本质和准确模拟混合材料体系,第二代三维离散模型被提出并发展。如图 1(b) 所示,在第二代三维离散模型中,无序有机半导体被简化为一个三维立方晶格,将分子视为三维规则网格上的格点,每个分子点的 HOMO 能级随机地取自高斯分布态密度:

$$g(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{E^2}{2\sigma^2}\right), \quad (16)$$

其中: σ 为标准偏差,代表能量无序度。有机半导体内的电荷输运是通过载流子在离散分子点

之间非共振跳跃(Incoherent hopping)来进行的,电荷从分子 i 到 j 的跳跃频率满足 Miller-Abrahams 公式^[34]:

$$\omega_{ij} = \begin{cases} v_0 \exp[-2\alpha R_{ij} - \beta(\epsilon_j - \epsilon_i)], & \epsilon_j \geq \epsilon_i \\ v_0 \exp[-2\alpha R_{ij}], & \epsilon_j \leq \epsilon_i \end{cases}, \quad (17)$$

其中: ω_{ij} 是从分子 i 到 j 的电荷跳跃频率, v_0 为跃迁尝试频率, R_{ij} 是分子 i 到 j 的距离, ϵ_i 与 ϵ_j 分别是分子 i 与 j 的能级, α 是波函数衰减长度的倒数, $\beta = 1/k_B T$ 。该模型首先由 H. Bässler 教授于 1993 年提出并应用于无序有机半导体中,并通过动力学蒙特卡罗方法统计大量载流子的行为,计算得到宏观电流,成功模拟了实验测得的迁移率与温度和电场的依赖关系,该模型被称为高斯无序模型(Gaussian Disorder Model, GDM)^[35]。在三维蒙特卡罗模拟方法中,该方法可以跟踪系统的完整状态,包括所有载流子的位置与变化,模拟的每一步都包括选择和执行载流子从一个可能的分子位点到一个空位点(或电极)的跳跃,每个跳跃的概率由式(17)加权。

式(17)隐含了载流子定域在单个分子上的假设,这是由 Anderson 局域化导致的,即由于非晶系统缺乏长程有序性,电子波函数不能以波动态存在。式(17)假设载流子在跳跃过程中总可以从环境中获得能量,或者释放能量至环境中。该模型还可以模拟载流子在高斯态密度中随着时间的推移,能量逐渐降低的载流子弛豫过程。这与瞬态实验中测得的迁移率随时间的增加而降低是一致的。

高斯无序模型除了采用三维动力学蒙特卡罗法(3D KMC)计算以外,也可以采用三维主方程方法(3D ME)计算。3D ME 由 Z. G. Yu 教授首次应用于无序有机半导体^[36-37],通过求解主方程来确定每个位置的稳态概率。而载流子可以采用最佳路径来避免高能量壁垒,为了将每个位点的概率联系起来,要求在稳态下载流子跳至某个位点的速率必须与其跳离该位点的速率相匹配,即:

$$\sum_j \omega_{ij} P(i \text{ 是占据位置}, j \text{ 是未占据位置}) - \omega_{ji} P(j \text{ 是占据位置}, i \text{ 是未占据位置}) = 0, \quad (18)$$

其中: P 是载流子占据概率, ω_{ij} 是载流子从分子 i 到 j 的跳跃概率。忽略占据概率之间的关联性,

则系统的稳态主方程的简化形式^[38]为:

$$\sum_j \omega_{ij} P_i (1 - P_j) - \omega_{ji} P_j (1 - P_i) = 0, \quad (19)$$

$$P_i = \frac{1}{1 + \exp\left[\left(E_i - \bar{u}_i\right)/k_B T\right]}, \quad (20)$$

式(19)表明从分子*i*到分子*j*的跳跃速率正比于分子*i*上的载流子浓度(占据概率)以及分子*j*未被占据的概率。 $\bar{u}_i$ 是分子*i*的电化学势能,在平衡态时,各分子的 $\bar{u}_i$ 相等,均等于体系的费米能级。在非平衡态时, $\bar{u}_i$ 各不相同。载流子沿着电场方向运动的平均速率为 $v = \sum_{ij} \omega_{ji} P_i (1 - P_j) R_{ji,x}$, $R_{ji} = x_j - x_i$,载流子迁移率则由公式 $v = \mu F$ 得出。在非平衡状态时,主方程可由Z. G. Yu教授提出的线性迭代法^[37]或者牛顿迭代法^[39]求解。

通过高斯无序模型进行模拟,可得到迁移率随温度的关系为:

$$\mu(T) \sim \exp\left(-\frac{4}{9} \hat{\sigma}^2\right), \quad \hat{\sigma} = \frac{\sigma}{k_B T}, \quad (21)$$

而单个载流子在传输过程中,其最终能量将处于高斯分布中心能量以下 $\sigma^2/k_B T$ 处^[40]。

三维主方程方法与三维蒙特卡洛方法的唯一区别是模拟“一个一个”电子在分子间跃迁的行为还是模拟电子在分子上的占据概率。三维主方程的主要优点是可以保证有稳态解,不需要时间平均(No time averaging),因此它通常要比三维蒙特卡洛方法要快,并且对于依赖于时间的建模特别有效,比如瞬变或交流电情况。它的主要缺点在于不可能考虑单个载流子之间的库伦相互作用以及模拟结果比较难以稳定,在不考虑载流子之间相互作用时(低浓度时),这两种方法是等价的。

4.2 EGDM和ECDM

在高斯无序模型中,只考虑了迁移率随温度和电场的变化关系,未考虑载流子浓度对迁移率的影响,而且假设相邻分子的能级之间无关联。而实际的分子之间由于力学或电学相互作用,可能出现相邻分子能量关联。考虑到这些因素,R. Coehoorn和P. A. Bobbert等人提出了统一的无序有机半导体迁移率模型:扩展高斯无序模型(Extended Gaussian Disorder Model, EGDM)^[41]和

扩展关联无序模型(Extended Correlated Disorder Model, ECDM)^[42]。

在EGDM中,迁移率与温度、载流子浓度、电场强度的统一表达式为^[41]:

$$\mu(T, p, F) \approx \mu(T, p) f(T, F), \quad (22)$$

$$\mu(T, p) = \mu_0(T) \exp\left[\frac{1}{2}(\hat{\sigma}^2 - \hat{\sigma})(2pa^3)^{\hat{\sigma}}\right], \quad (23)$$

$$\mu_0(T) = \mu_0 c_1 \exp[-c_2 \hat{\sigma}^2], \quad (24)$$

$$\hat{\sigma} = 2 \frac{\ln(\hat{\sigma}^2 - \hat{\sigma}) - \ln(\ln 4)}{\hat{\sigma}^2}, \quad \mu_0 = \frac{a^2 v_0 e}{\sigma}, \quad \hat{\sigma} = \sigma/k_B T, \quad (25)$$

$$f(T, F) = \exp\left\{0.44(\hat{\sigma}^{3/2} - 2.2) \times \left[\sqrt{1 + 0.8\left(\frac{Fea}{\sigma}\right)^2} - 1\right]\right\}. \quad (26)$$

其中: T 为材料温度, p 为载流子浓度, F 为电场强度, a 为晶格常数, $c_1 = 1.8 \times 10^{-9}$, $c_2 = 0.42$,这里的0.42与式(21)中的4/9较为接近。在ECDM中,分子之间的能量关联由分子偶极矩导致,该模型假设每个分子点上存在一个大小相等、方向随机的偶极矩 d ,则分子能级被偶极矩修饰后为:

$$\epsilon_i = - \sum_{j \neq i} \frac{ed_j(R_j - R_i)}{\epsilon |R_j - R_i|^3}. \quad (27)$$

ECDM模型的迁移率在低电场下的表达式为^[42]:

$$\mu_{low}(T, p, F) = \mu_0(T) g(T, p) f(T, E_{red}, p), \quad (28)$$

$$E_{red} = eaF/\sigma, \quad (28)$$

$$\mu_0(T) = \mu_0 c_1 \exp(-0.29 \hat{\sigma}^2), \quad (29)$$

$$g(T, p) = \begin{cases} \exp\left[(0.25 \hat{\sigma}^2 + 0.7 \hat{\sigma})(2pa^3)^{\hat{\sigma}}\right], & pa^3 < 0.025 \\ g(T, 0.025a^{-3}), & pa^3 \geq 0.025 \end{cases}, \quad (30)$$

$$\hat{\sigma} = 2.3 \frac{\ln(0.5 \hat{\sigma}^2 + 1.4 \hat{\sigma}) - 0.327}{\hat{\sigma}^2}, \quad (31)$$

$$f(T, E_{red}, p) = \exp\left[h(E_{red}) \left(1.05 - 1.2(pa^3)^{r(\hat{\sigma})}\right) \times (\hat{\sigma}^{3/2} - 2) \left(\sqrt{1 + 2E_{red}} - 1\right)\right], \quad (32)$$

$$r(\hat{\sigma}) = 0.7 \hat{\sigma}^{-0.7}. \quad (33)$$

上述EGDM和ECDM公式是通过拟合三维

模拟的结果得到。在三维离散点阵中,EGDM假设每个分子点的能级是完全随机,互相无关联的;ECDM假设每个分子点的能级与相邻分子点能级存在关联,但EGDM和ECDM的所有分子点能级的集合都符合高斯分布式(16)。EGDM和ECDM的迁移率表达式可以作为一维漂移扩散模型的输入。EGDM和ECDM目前已成为OLED无序有机半导体中电流电压关系的通用模型,原因是其对于不同温度、不同厚度、不同电压以及不同电极材料下的实验测得的电流密度都能很好地符合^[41-43]。EGDM更多适用于非极性分子,而ECDM更适用于极性分子。

值得注意的是,无序有机半导体中迁移率的对数与温度的依赖关系为 $1/T^2$,而不是常见的阿伦尼乌斯(Arrhenius)活化能公式中的 $1/T$,其原因是,迁移率由大量载流子在大量分子之间跃迁的集体行为导致,而不是单一载流子在一对分子之间的单次跃迁过程导致。基于同样的原因,迁移率的对数与电场的依赖关系也不是简单正比于 $F^{1/2}$ (Poole-Frenkel公式)。

4.3 三维离散模型在器件电学模拟中的应用

当三维离散模型应用于器件时,还应加入电极与有机层界面的物理模型。电荷从电极注入到有机层(从有机层被电极收集回)过程被描述为临近电极层的电荷生成(湮灭)率,由公式(34)给出:

$$\omega_{\text{inj}(\text{col}),i} = v_0 e^{-2\alpha R_i/\lambda} \exp\left(-\frac{|\Delta E_{\text{inj}(\text{col}),i}| + \Delta E_{\text{inj}(\text{col}),i}}{2k_B T}\right), \quad (34)$$

其中: R_i 为分子点 i 到最近邻电极的距离, $\Delta E_{\text{inj},i} = E_i - E_{\text{electrode}}$,且 $\Delta E_{\text{col},i} = E_{\text{electrode}} - E_i$,其中 $E_{\text{electrode}}$ 为电极的功函数。

当注入势垒很高时,镜像电荷效应通过降低靠近电极的分子点的能量等效降低了注入势垒,改善了电荷注入,可用公式(35)表示:

$$\Delta E_{\text{img},i} = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon a} \times \left(\sum_{n=-n_{\text{img}}}^{n_{\text{img}}} \frac{1}{|2i_x + 2nl_x|} - \sum_{n=-n_{\text{img}}, n \neq 0}^{n_{\text{img}}} \frac{1}{|2nl_x|} \right), \quad (35)$$

其中: i_x 为点 i 的 x 轴坐标, l_x 为在 x 方向总的分子点数目, ϵ_r 为相对介电常数, ϵ_0 为真空介电常数, n_{img} 为考虑的镜像电荷数目。计算中假设金属电极表面为完美屏蔽的表面,其内部电场强度为0^[44-45]。

与一维漂移扩散模型中的一维泊松方程不同,三维离散模型可以准确描述三维的静电学泊松方程,即在分子上每个电荷在周围其他分子上产生的长程库伦电势。在保证计算结果准确并且提升计算效率的前提下,可以把每个点电荷周围的电势拆分成球形短距库伦势 U_{sr} 、长程的一维平均库伦势 U_{lr} 以及对重复计算修正的圆片型库伦势 U_{disk} ^[44]:

$$U_{\text{sr}}(i,j) = \frac{e}{4\pi\epsilon a} \left(\frac{a}{R_{ij}} - \sum_{n=-n_{\text{img}}}^{n_{\text{img}}} \frac{1}{\sqrt{(j_x + i_x + 2nL_x)^2 + (j_y - i_y)^2 + (j_z - i_z)^2}} + \sum_{n=-n_{\text{img}}, n \neq 0}^{n_{\text{img}}} \frac{1}{\sqrt{(j_x - i_x + 2nL_x)^2 + (j_y - i_y)^2 + (j_z - i_z)^2}} \right), \quad (36)$$

$$U_{\text{lr}}(i_x) = U_{\text{lr}}(i_x - 1) - F_{ix-1} \left(i_x - (i-1)_x \right), \quad F_{ix} = F_{ix-1} + \frac{\rho_{ix}}{\epsilon}, \quad (37)$$

$$U_{\text{disk}}(i_x, j_x) = \frac{\rho_{jx}}{2\epsilon} \left[\sqrt{R_{jx-ix}^2 + a^2(j_x - i_x)^2} - a|j_x - i_x| \right] - \sum_{n=-n_{\text{disk}}}^{n_{\text{disk}}} \left(\sqrt{R_{jx-ix}^2 + a^2(j_x + i_x + 2nL_x)^2} - a|j_x + i_x + 2nL_x| \right) + \sum_{n=-n_{\text{disk}}, n \neq 0}^{n_{\text{disk}}} \left(\sqrt{R_{jx-ix}^2 + a^2(j_x - i_x + 2nL_x)^2} - a|j_x - i_x + 2nL_x| \right). \quad (38)$$

上述三维离散模型可以应用于模拟实际的器件稳态与瞬态的电学测量结果。例如,稳态的

电流-电压关系,瞬态的交流阻抗、暗注入、时间飞秒、CELIV等实验结果。其中电流-电压关系

的模拟结果已被应用于 Nature Materials 等顶级期刊上的相关实验数据提取^[46-47]。通过三维离散模型,可以模拟载流子弛豫过程,即载流子在高斯态密度中逐渐由高能级下降至低能级,这在实验上反映为瞬态迁移率高于稳态迁移率,并且瞬态迁移率随时间而下降。三维离散模型可同时准确模拟瞬态与稳态的实验结果^[48-51]。

当器件中同时存在电子和空穴两种载流子时,3D KMC 可以自动模拟正负电荷相互吸引的过程。但是在低电压下,由于器件内部电场较低,载流子更倾向于原地振动,而不是在电场下定向移动,这导致计算效率较低。3D ME 方法可以很快计算低电压情况,但如何将其从单载流子扩展至双载流子,特别是如何准确计算电子空穴在近距离库伦吸引下的复合过程,成为一大难点。因为载流子之间的库伦相互作用由具体的每一个电荷本身引起,而非平均的电荷密度引起。在单载流子情况下,当载流子浓度较高时,同类载流子之间的库伦相互排斥作用不能忽略^[52-54]。当双载流子同时存在时,其微观复合机理在 3D ME 框架下的表达式由 F. Liu 提出^[55]:

$$\gamma = \frac{e^2 r_\mu r_\nu}{6\beta \epsilon a k_B T} \frac{f_{\text{EGDM}}}{f_{\text{MMA}}} \exp \left[-0.17 \left(\frac{\sigma_{\min}}{k_B T} \right)^2 \right], \quad (39)$$

式中, $\sigma_{\min}$ 为电子能级(LUMO)与空穴能级(HOMO)高斯分布宽度的较小者; r_μ 为异种电荷的存在对载流子迁移率的影响因子(如空穴的存在可影响电子迁移率)^[56]; r_ν 为电子-空穴形成的激子结合能对复合速率的影响; f_{MMA} 为平均场近似(Mean-field approximation)下载流子浓度对迁移率的增强因子; f_{EGDM} 为扩展高斯无序模型近似下(与平均场近似相比多考虑了逾渗效应)载流子浓度对迁移率的增强因子; 常数 $\beta=0.562$, 该常数的物理意义是使得 f_{MMA} 在高无序度、低载流子浓度(玻尔兹曼极限)的情况下等于1; 指数内部的0.17数值来源于 EDGM 迁移率模型(0.42)与 MMA 迁移率模型(0.25)对温度依赖关系的差值。

4.4 三维离散模型的激子模拟及其应用

三维离散模型可准确模拟分子层次混合的主体-发光分子多材料体系,这在 OLED 器件建模中至关重要,例如,激子在发光分子之间的转移过程与发光分子之间的距离密切相关。三维

离散模型可准确模拟激子的 Förster 和 Dexter 能量转移过程。如式(40)、(41)所示:

$$\begin{aligned} r_F(i, j) = & (\Gamma_{r,i} + \Gamma_{nr,i}) \left(\frac{R_{F,ij}}{R_{ij}} \right)^6 \exp \left(-\frac{|\Delta E_{\text{ex},ij}| + \Delta E_{\text{ex},ij}}{2k_B T} \right), \quad (40) \\ r_D(i, j) = & \sqrt{k_{D,i} k_{D,j}} \exp \left(-\frac{2R_{ij}}{\lambda} \right) \times \\ & \exp \left(-\frac{|\Delta E_{\text{ex},ij}| + \Delta E_{\text{ex},ij}}{2k_B T} \right). \quad (41) \end{aligned}$$

其中:Förster 过程只对发光的激子种类(如荧光的单线态、磷光的三线态等)起作用,而 Dexter 过程对所有种类激子均起作用。激子的能量 E_{ex} 与激子结合能 E_{bind} 之和等于材料的电学带隙 $E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ 。激子的能量通常也符合高斯分布,但其高斯分布宽度通常小于 HOMO 或 LUMO 的高斯分布宽度。

激子的行为可通过 3D KMC 进行模拟。当两个激子相遇时即可发生湮灭过程,即激子被激发到更高能态,并很快将额外能量释放出,导致激子损失。当激子与极化子(电子或空穴)相遇时发生猝灭过程,激子能量转移给极化子,也会很快将额外能量释放出,并导致激子损失。

通过激子动力学模拟,可以描述实验测得的瞬态 PL 过程^[57-58]、器件发光位置分布^[59]、器件的效率滚降等多种光电性质^[60-61],也可以模拟荧光、磷光、TADF 等多种发光机制的 OLED 器件,以及主客体混合比例、能级差、各层厚度等实际参数对实验结果的影响^[62-63]。

对于激子动力学,采用三维离散模拟相比于一维模拟的优势在于:一维模拟假设激子在材料中是充分混合的,而在实际主客体材料中,激子倾向于在客体发光分子上,而客体发光分子通常只有百分之几的浓度。这就导致了例如激子湮灭过程不是简单地正比于激子浓度的平方,而这种特性只有三维离散模拟可以体现。

总的来说,三维离散模型包含了实际无序有机半导体中分子的离散性和能量无序,可以准确描述迁移率与电场、温度、载流子浓度的依赖关系及其内在物理机理,而且可以描述混合材料与激子过程。但是三维离散模型没有考虑分子分布的空间无序性与分子间转移积分的各

向异性。

4.5 无序有机半导体中的逾渗效应

逾渗(Percolation)效应是物理与数学学科相关联的一个概念。例如,电容器的击穿或者云中电荷向大地放电形成闪电的过程均为逾渗过程的实例。在无序有机半导体中,电子、空穴、激子等准粒子在能量符合高斯随机分布的多分子体系中跃迁前进,这也是逾渗过程。逾渗过程是载流子传输物理的重要组成部分。例如,迁移率随温度的变化系数 0.42,该数值本质上为逾渗效应所决定。逾渗效应同时在迁移率随载流子浓度变化的关系起到关键作用。为了描述无序有机半导体电荷传输的逾渗效应,多种物理模型被提出并发展^[64],例如 Movaghar-Schirmacher 模型^[65]、Vissenberg-Matters 逾渗模型^[66]、Arkhipov 模型^[67]、Mott-type 模型^[68]以及 Roichman-Tessler 模型^[20]等。值得注意的是,Roichman-Tessler 模型属于平均场(Mean-field)模型,未考虑逾渗效应。Cot-taar 提出无序有机半导体材料中的逾渗效应应该是“fat percolation”,即电荷传输的瓶颈不是由单一的临界跳跃决定,而是由多个临界跳跃决定^[69]。Massé 提出无序有机半导体中的迁移率为宏观量,计算迁移率时需要足够大的体系(>30 nm)才能保证迁移率的方差显著小于迁移率的平均值^[70]。

5 第三代模型:从分子到器件多尺度模型

5.1 分子对模型

在第二代模型中,分子被简化为点,电子在分子之间的跳跃用 Miller-Abrahams 方程描述。该模型假设电荷传输满足热激活型输运,但忽略了具体的分子结构以及电子转移的量子特性。更进一步的理论为马库斯(Marcus)理论,考虑了具体分子的能量场、极化子(分子重组)效应以及电荷耦合因素,其电荷转移速率表达式为半经典的马库斯速率(Marcus rate)^[71]:

$$\omega_{ij} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{J_{ij}^2}{\sqrt{4\pi\lambda_{ij}k_B T}} \exp\left[-\frac{(\Delta E_{ij} - \lambda_{ij})^2}{4\lambda_{ij}k_B T}\right], \quad (42)$$

其中: λ_{ij} 是重组能;电子耦合项 J_{ij} 是两个局域态

之间的电子耦合强度,即两个分子的本征态所构成的双分子哈密顿量的非对角元素; $\Delta E_{ij} = E_i - E_j$ 是分子 i 与 j 之间的位能差。马库斯速率反映了外来电子跃迁至分子或者从分子离开时,分子中原子结构的重组。但马库斯理论仍然是基于玻恩-奥本海默假设的,即电子的运动速度远快于原子的运动速度,它是更一般的量子经典速率(Quantum-classical rate)的高温极限。马库斯理论的一大特点是:当电子从能量高的分子向能量低的分子转移时,不同于 Miller-Abrahams 理论的情况(转移速率与能级差无关),此时有可能目标分子能级越低,转移速率反而越低。这称为马库斯“反转区”,马库斯因为该区域被实验观测到而获得诺贝尔奖。

位能的分布包括孤立分子的本征能量 E^{int} 、电离势或电子亲和势 E^{el} 、以及与环境相互作用(静电 $eF \cdot r_i$ 和极化 E^{pol}):

$$E_i = E_i^{\text{int}} + E_i^{\text{el}} + E_i^{\text{pol}} + eF \cdot r_i, \quad (43)$$

这里 F 是外电场, r_i 是分子质心。使用适用于长程静电相互作用的 Ewald 求和法^[72]以及感应极化相互作用截止值为 3 nm 的 Thole 模型^[73]可以得到非晶分子的位能分布。

重组能 λ_{ij} 反映了分子在充放电时由于几何重整(Geometric rearrangement)引起的能量变化。它由内部分子自由度引起的能量差与外部环境弛豫两部分组成^[74]。内部部分通常通过密度泛函计算真空中带电分子与中性分子不同几何结构的能量差获得^[75],外部贡献可以使用介电响应函数^[76]、极化力场^[77]或混合量子力学/分子动力学^[78]来计算。

计算电荷转移复合物(Charge transfer complex)内两分子之间的电子耦合项 J_{ij} 需要电荷转移复合物的非绝热态和哈密顿量。电子耦合与电荷转移的电子轨道重叠密切相关,因此对分子的相对位置和方向非常敏感,使用第一性原理和近似值计算得出的电子耦合项可以轻易地变化 10 倍^[79-80]。

从马库斯理论再进一步,需要考虑具体分子的振动模式、振动模式的离散性以及电子-声子耦合强度,Levich-Jortner 理论即考虑了这些效应^[81-82]:

$$\omega_{ij} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{J_{ij}^2}{\sqrt{4\pi\lambda_{ij}k_B T}} \sum_{\nu=0}^{\infty} \left[\exp(-S) \frac{S^\nu}{\nu!} \exp\left(-\frac{(\Delta E_{ij} + \lambda + \nu\hbar\omega_{\text{eff}})^2}{4\lambda k_B T}\right) \right], \quad (44)$$

其中: S 是电子-声子耦合的黄-里斯(Huang-Rhys)因子, $\hbar\omega_{\text{eff}}$ 是等效的声子能量。对于具体的分子结构,则需要结合密度泛函计算等手段计算分子的声子谱以及电声耦合强度。但实际计算结果表明,电子的转移速率一般介于 Miller-Abrahams 理论和马库斯理论计算结果之间^[83]。

值得注意的是,对于无序有机半导体,相比于分子对跳跃模型的选取,决定电荷传输的更重要的部分一般仍然是介观的能量无序性^[84]。与无序有机半导体领域相关的另一个领域为有机晶体半导体。这二者有显著的区别。有机晶体半导体由于其长程周期性,电子(部分)可以以共振态传输,并且与无序有机半导体基于微扰论的费米黄金准则基础不同,有机晶体半导体有核隧穿(Nuclear tunneling)、表面跳跃(Surface hopping)等更准确的量子理论描述其电荷转移^[85-87]。对于温度升高、分子振动更剧烈的情况,分子晶体的电子共振态被破坏,迁移率降低;而无序有机半导体分子振动使得分子距离瞬间降低,促进电子跳跃,并且电子能量更高,促进热激活输运,迁移率上升。

5.2 分子簇模型

在第二代模型中,高斯无序模型被广泛采用,即不同分子的能级符合高斯分布。然而,是否可以从分子的角度验证该模型的正确性,需要具体进行分子簇的模拟计算。目前最先进的计算可以在原子精度模拟 $10^3 \sim 10^4$ 个无序分子的体系。

为了模拟大规模的无序非晶分子形态,通常采用原子模型(Atomistic model)与粗粒度模型(Coarse-grained model)。两者都依赖于力场,即分子间(非键合)与分子内(键合)相互作用势能面的参数化。对于键合相互作用,可以通过使用第一性原理方法扫描势能面(例如二面角势)的横截面来实现;非键合作用情况更加复杂,大多数力场通过调整部分电荷与范德瓦尔斯参数来解释极化贡献^[88-90]。计算出力场后,利用蒙特卡罗^[91-92]或分子动力学^[93]模拟材料的真空沉积过程,获得非晶有机分子的形态。

W. Wenzel 等人提出了量子补丁(Quantum patch)法应用于无序有机半导体分子簇的计算^[94]。在量子补丁方法中, N 个弱耦合分子系统的哈密顿算子在总电子密度为 $n(r)$ 的情况下可近似为:

$$\hat{H} = \text{diag}\left(H_i[n_{\text{tot}}(\vec{r})], \dots, H_N[n_{\text{tot}}(\vec{r})]\right), \quad (45)$$

忽略分子间作用对动能的贡献和交换相互作用,在总电荷密度是已知的前提下,每个分子的哈密顿量可以单独求解。为了迭代求解系统的电子结构,将总电荷密度 $n_{\text{tot}}(r)$ 分配为单个分子的电荷密度总和。为了计算能量无序,首先计算每个分子的真空部分电荷。之后,额外的电荷被分配给某个分子。该部分电荷以及特定截止距离内的相邻分子的部分电荷使用迭代改进的点电荷云自洽地重新评估,直到带电分子的总能量达到收敛。对系统中每个分子上的正负附加电荷重复此过程。

D. Andrienko 等人采用结合第一性原理和经典力场的方法进行分子簇计算^[76]。首先,对于每种分子类型,使用第一性原理计算评估势能面、重组能、电离势和电子亲和势,以及分布的多极子和极化率。这些可用于参数化经典(可极化)力场并模拟无定形态。极化力场还用于以微扰方式评估局部电荷与环境的静电和感应相互作用。最后,计算电子耦合项和电子转移速率。

分子簇的计算结果证实了在无序有机半导体中,每个分子的能级受到周围分子的力学和电学作用。由于无序系统的随机性,导致分子能级的分布符合高斯分布。D. Andrienko 等人进一步计算证实了在第零代模型中常用的电子指数型缺陷态分布的来源为随机分布的分子静电偶极矩^[95]。

5.3 从分子簇到器件

分子簇的计算体系($10^3 \sim 10^4$ 个分子)大小仍然不足以进行器件尺度(10^6 个分子点)的相关计算,如迁移率、电流-电压关系等。在能量无序度大的材料中会出现明显的尺寸限制效应(Finite size effect)^[96-97]。因此,需要通过随机扩展模型^[98],将分子簇计算得到的分子质心位置分布、

分子能级分布、以及转移积分分布信息扩展到三维离散器件模型中,然后通过三维动力学蒙特卡洛或者三维主方程方法进行器件计算。通过适当的介观尺度参数来保持分子的化学特性,分子质心分布可由径向分布函数或成对分布函数表征,分子能级分布由高斯宽度及其相关性表征,电子耦合转移积分分布由转移积分与分子对的相对位置与取向的统计表征^[96,99-100]。

通过上述多尺度方法,如图 1(c)所示,可以预测性地进行从分子到器件的仿真。P. Kordt 通过研究 DPBIC 分子的多尺度计算,包括根据第一性原理计算电荷转移速率、粗粒化晶格和非晶格模型参数化、以及求解主方程和漂移扩散方程,得到了不同温度下电流-电压关系与实验相符的结果^[9]。A. Massé 建立了从头算迁移率模型(*ab initio* mobility model)^[101]。通过研究 α -NPD 和 TCTA 两种分子,从化合物的化学结构开始,建立了一组分层模型,包括从第一性原理评估电荷转移率、粗粒度模型参数化以及求解主方程和漂移扩散方程等,在无序拟合参数的情况下预测 OLED 的性能。F. Liu 将多尺度模型计算扩展到交流情况,可以成功地从分子到器件预测 α -NPD 器件宏观交流阻抗测量的结果^[102]。A. Massé 进一步研究了 α -NPD、TCTA 以及 Spiro-DPVBi 分子间电荷转移的超交换作用以及 HOMO-LUMO 正/反关联对于迁移率的影响^[103]。P. Friedrich 通过多尺度计算 Alq₃、BCP、UGH2 等多种分子,发现分子的有序性和极性可以导致薄膜材料出现巨表面势效应和自建电势^[104]。

从头计算分子到器件模型是从化学结构开始,通过建立多尺度的物理模型,预测器件的宏观特性的模拟技术。但是为了实现器件的无参数建模仍然需要大量工作,比如电荷注入速率(从金属到有机材料)的第一性原理计算,求解主方程时库伦相互作用的显式处理(重新评估每一个蒙特卡洛步骤的速率),在主客体混合分子体系中如何定量计算激发态以及其对周围环境分子的极化作用,电荷-激子与激子-激子相互作用等方面的分子尺度描述等^[105-106]。

6 结 论

第零代模型为简单公式,是当前国内 OLED

领域常用的电学表征手段。通过实验测量 J - V 曲线可提取出经验性的迁移率公式,该公式忽略了电极电荷注入、扩散电流以及低电压等因素,因此只适用于单层纯材料单载流子器件以及空间电荷限制电流的简单情况,对于多层掺杂双载流子器件以及低电压的情况都不适用^[5]。

第一代模型是一维连续模型,即将器件从阳极的方向(x 方向)上用符合物理的方程描述,同时假设另外两个方向(y 、 z 方向)为均一的。与第零代简单公式模型相比,第一代一维模型包含了电极的电荷注入、扩散电流、低电压情况等因素。迁移率作为输入参数,虽然 Poole-Frenkel 公式可以描述迁移率受温度的影响,但是无法从物理上解释迁移率与电场、温度、载流子浓度的依赖关系与物理机制。

第二代模型是三维离散模型,无序有机半导体被简化为一个三维立方晶格,将分子视为三维规则网格上的格点,每个分子点的 HOMO 能级随机地取自高斯分布态密度,有机半导体内的电荷输运是通过载流子在离散的分子点之间非共振跳跃(Incoherent hopping)来进行的^[34]。三维离散模型包含了实际无序有机半导体中分子的离散性和能量无序,可以准确描述迁移率与电场、温度、载流子浓度依赖关系及其内在物理机理,而且可以描述混合材料与激子过程,但是三维离散模型没有考虑分子分布的空间无序性与分子间转移积分的各向异性。

第三代模型是从分子到器件的多尺度模型,是从化学结构开始,通过建立多尺度的物理模型,预测器件的宏观特性的模拟技术。但由于系统复杂度太高,为了实现器件的无参数建模仍然需要大量工作^[105-106]。

东亚(韩国、中国等)已经成为 OLED 产业的全球中心,但 OLED 基础理论研究在我国目前尚未得到足够重视。本文系统地介绍了 OLED 器件各个层次的物理理论模型,通过本文的抛砖引玉,希望更多从业人员认识这个领域并将理论与实验结合,进一步促进 OLED 研发。

本文所涉及的相关理论不仅仅应用于 OLED,在有机光伏器件、有机热电器件、有机自旋器件等领域也已有广泛的应用。例如,有机光伏器件

光生载流子是否处于平衡态^[107-108],有机光伏器件体异质结混合材料的形貌对迁移率及复合有何影响^[109],有机热电器件的电子热导率以及ZT值如何计算^[110],有机材料的磁阻效应如何通过双极

化子理论解释^[111],有机材料的本征超精细(hyperfine)作用与外磁场塞曼(Zeeman)效应如何竞争实现磁调控发光等问题^[112],其机理均可通过本文所述的三维离散模型研究。

参 考 文 献:

- [1] GEFFROY B, LE ROY P, PRAT C. Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies [J]. *Polymer International*, 2006, 55(6): 572-582.
- [2] TSUJIMURA T. *OLED Display Fundamentals and Applications* [M]. Hoboken: Wiley, 2012.
- [3] BRÜTTING W, ADACHI C. *Physics of Organic Semiconductors* [M]. 2nd ed. Berlin: Wiley-VCH, 2012.
- [4] KÖHLER A, BÄSSLER H. *Electronic Processes in Organic Semiconductors: An Introduction* [M]. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2015.
- [5] POPE M, SWENBERG C E. *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers* [M]. 2nd ed. New York: Oxford University Press, 1999.
- [6] MOTT N F, GURNEY R W. *Electronic Processes in Ionic Crystals* [M]. Oxford: Clarendon Press, 1940.
- [7] ANDERSON P W. Absence of diffusion in certain random lattices [J]. *Physical Review*, 1958, 109(5): 1492-1505.
- [8] COELHOORN R, BOBBERT P A. Effects of Gaussian disorder on charge carrier transport and recombination in organic semiconductors [J]. *Physica Status Solidi (a)*, 2012, 209(12): 2354-2377.
- [9] KORDT P, HOLST J J M VAN DER, AL HELWI M, *et al.* Modeling of organic light emitting diodes: from molecular to device properties [J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(13): 1955-1971.
- [10] PARMENTER R H, RUPPEL W. Two-carrier space-charge-limited current in a trap-free insulator [J]. *Journal of Applied Physics*, 1959, 30(10): 1548-1558.
- [11] SHAO J, WRIGHT G T. Characteristics of the space-charge-limited dielectric diode at very high frequencies [J]. *Solid-State Electronics*, 1961, 3(3/4): 291-303.
- [12] MARK P, HELFRICH W. Space-charge-limited currents in organic crystals [J]. *Journal of Applied Physics*, 1962, 33(1): 205-215.
- [13] MANDOC M M, DE BOER B, PAASCH G, *et al.* Trap-limited electron transport in disordered semiconducting polymers [J]. *Physical Review B*, 2007, 75(19): 193202.
- [14] DAVIDS P S, CAMPBELL I H, SMITH D L. Device model for single carrier organic diodes [J]. *Journal of Applied Physics*, 1997, 82(12): 6319-6325.
- [15] CRONE B K, DAVIDS P S, CAMPBELL I H, *et al.* Device model investigation of bilayer organic light emitting diodes [J]. *Journal of Applied Physics*, 2000, 87(4): 1974-1982.
- [16] WETZELAER G A H, KUIK M, NICOLAI H T, *et al.* Trap-assisted and Langevin-type recombination in organic light-emitting diodes [J]. *Physical Review B*, 2011, 83(16): 165204.
- [17] SCHARFETTER D L, GUMMEL H K. Large-signal analysis of a silicon Read diode oscillator [J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 1969, 16(1): 64-77.
- [18] BONHAM J S, JARVIS D H. A new approach to space-charge-limited conduction theory [J]. *Australian Journal of Chemistry*, 1977, 30(4): 705-720.
- [19] MENSFOORT S L M VAN, COELHOORN R. Effect of Gaussian disorder on the voltage dependence of the current density in sandwich-type devices based on organic semiconductors [J]. *Physical Review B*, 2008, 78(8): 085207.
- [20] ROICHMAN Y, PREEZANT Y, TESSLER N. Analysis and modeling of organic devices [J]. *Physica Status Solidi (a)*, 2004, 201(6): 1246-1262.
- [21] EMTAGE P R, O'DWYER J J. Richardson-Schottky effect in insulators [J]. *Physical Review Letters*, 1966, 16(9): 356-358.
- [22] ALTAZIN S, KIRSCH C, KNAPP E, *et al.* Refined drift-diffusion model for the simulation of charge transport

- across layer interfaces in organic semiconductor devices [J]. *Journal of Applied Physics*, 2018, 124(13): 135501.
- [23] KORDT P, STODTMANN S, BADINSKI A, *et al.* Parameter-free continuous drift-diffusion models of amorphous organic semiconductors [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(35): 22778-22783.
- [24] FELEKIDIS N, MELIANAS A, KEMERINK M. Nonequilibrium drift-diffusion model for organic semiconductor devices [J]. *Physical Review B*, 2016, 94(3): 035205.
- [25] SCOTT J C, MALLIARAS G G. Charge injection and recombination at the metal-organic interface [J]. *Chemical Physics Letters*, 1999, 299(2): 115-119.
- [26] LIU F L, RUDEN P P, CAMPBELL I H, *et al.* Device model for electronic processes at organic/organic interfaces [J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 111(9): 094507.
- [27] MENSFOORT S L M VAN, COELHOORN R. Determination of injection barriers in organic semiconductor devices from capacitance measurements [J]. *Physical Review Letters*, 2008, 100(8): 086802.
- [28] KÖHLER A, BÄSSLER H. Triplet states in organic semiconductors [J]. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2009, 66(4/6): 71-109.
- [29] REINEKE S, BALDO M A. Recent progress in the understanding of exciton dynamics within phosphorescent OLEDs [J]. *Physica Status Solidi (a)*, 2012, 209(12): 2341-2353.
- [30] XU Y W, XU P, HU D H, *et al.* Recent progress in hot exciton materials for organic light-emitting diodes [J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50(2): 1030-1069.
- [31] REGNAT M, PERNSTICH K P, RUHSTALLER B. Influence of the bias-dependent emission zone on exciton quenching and OLED efficiency [J]. *Organic Electronics*, 2019, 70: 219-226.
- [32] REINEKE S, WALZER K, LEO K. Triplet-exciton quenching in organic phosphorescent light-emitting diodes with Ir-based emitters [J]. *Physical Review B*, 2007, 75(12): 125328.
- [33] ZHANG Y F, FORREST S R. Triplet diffusion leads to triplet-triplet annihilation in organic phosphorescent emitters [J]. *Chemical Physics Letters*, 2013, 590: 106-110.
- [34] MILLER A, ABRAHAMS E. Impurity conduction at low concentrations [J]. *Physical Review*, 1960, 120(3): 745-755.
- [35] BÄSSLER H. Charge transport in disordered organic photoconductors a Monte Carlo simulation study [J]. *Physica Status Solidi (b)*, 1993, 175(1): 15-56.
- [36] YU Z G, SMITH D L, SAXENA A, *et al.* Molecular geometry fluctuation model for the mobility of conjugated polymers [J]. *Physical Review Letters*, 2000, 84(4): 721-724.
- [37] YU Z G, SMITH D L, SAXENA A, *et al.* Molecular geometry fluctuations and field-dependent mobility in conjugated polymers [J]. *Physical Review B*, 2001, 63(8): 085202.
- [38] COTTAAR J, BOBBERT P A. Calculating charge-carrier mobilities in disordered semiconducting polymers: mean field and beyond [J]. *Physical Review B*, 2006, 74(11): 115204.
- [39] COTTAAR J. Modeling of charge-transport processes for predictive simulation of OLEDs [D]. The Netherlands: Eindhoven University of Technology, 2012.
- [40] OELERICH J O, HUEMMER D, WESELOH M, *et al.* Concentration dependence of the transport energy level for charge carriers in organic semiconductors [J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 97(14): 143302.
- [41] PASVEER W F, COTTAAR J, TANASE C, *et al.* Unified description of charge-carrier mobilities in disordered semiconducting polymers [J]. *Physical Review Letters*, 2005, 94(20): 206601.
- [42] BOUHASSOUNE M, Van MENSFOORT S L M, BOBBERT P A, *et al.* Carrier-density and field-dependent charge-carrier mobility in organic semiconductors with correlated Gaussian disorder [J]. *Organic Electronics*, 2009, 10(3): 437-445.
- [43] MENSFOORT S L M VAN, VULTO S I E, JANSSEN R A J, *et al.* Hole transport in polyfluorene-based sandwich-type devices: quantitative analysis of the role of energetic disorder [J]. *Physical Review B*, 2008, 78(8): 085208.
- [44] HOLST J J M VAN DER, OOST F W AVAN, COELHOORN R, *et al.* Monte Carlo study of charge transport in organic sandwich-type single-carrier devices: effects of Coulomb interactions [J]. *Physical Review B*, 2011, 83

- (8): 085206.
- [45] HOLST J J M VAN DER, UIJTTEWAAL M A, RAMACHANDHRAN B, *et al.* Modeling and analysis of the three-dimensional current density in sandwich-type single-carrier devices of disordered organic semiconductors [J]. *Physical Review B*, 2009, 79(8): 085203.
- [46] NICOLAI H T, KUIK M, WETZELAER G A H, *et al.* Unification of trap-limited electron transport in semiconducting polymers [J]. *Nature Materials*, 2012, 11(10): 882-887.
- [47] KOTADIYA N B, LU H, MONDAL A, *et al.* Universal strategy for Ohmic hole injection into organic semiconductors with high ionization energies [J]. *Nature Materials*, 2018, 17(4): 329-334.
- [48] MESTA M, COTTAAR J, COELHOORN R, *et al.* Study of charge-carrier relaxation in a disordered organic semiconductor by simulating impedance spectroscopy [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(21): 213301.
- [49] MESTA M, SCHAEFER C, DE GROOT J, *et al.* Charge-carrier relaxation in disordered organic semiconductors studied by dark injection: Experiment and modeling [J]. *Physical Review B*, 2013, 88(17): 174204.
- [50] LI H Y, DUAN L, ZHANG D Q, *et al.* Relationship between mobilities from time-of-flight and dark-injection space-charge-limited current measurements for organic semiconductors; a Monte Carlo study [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(12): 6052-6058.
- [51] SCHUBERT M, PREIS E, BLAKESLEY J C, *et al.* Mobility relaxation and electron trapping in a donor/acceptor copolymer [J]. *Physical Review B*, 2013, 87(2): 024203.
- [52] ZHOU J, ZHOU Y C, ZHAO J M, *et al.* Carrier density dependence of mobility in organic solids: a Monte Carlo simulation [J]. *Physical Review B*, 2007, 75(15): 153201.
- [53] LIU F L, EERSEL HVAN, XU B J, *et al.* Effect of Coulomb correlation on charge transport in disordered organic semiconductors [J]. *Physical Review B*, 2017, 96(20): 205203.
- [54] LI H Y, BRÉDAS J L. Kinetic Monte Carlo modeling of charge carriers in organic electronic devices: suppression of the self-interaction error [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, 8(11): 2507-2512.
- [55] LIU F L, EERSEL HVAN, BOBBERT P A, *et al.* Three-dimensional modeling of bipolar charge-carrier transport and recombination in disordered organic semiconductor devices at low voltages [J]. *Physical Review Applied*, 2018, 10(5): 054007.
- [56] HOLST J J M VAN DER, OOST F W AVAN, COELHOORN R, *et al.* Electron-hole recombination in disordered organic semiconductors: validity of the Langevin formula [J]. *Physical Review B*, 2009, 80(23): 235202.
- [57] HAUENSTEIN C, GOTTARDI S, BOBBERT P A, *et al.* Effects of exciton deconfinement on the transient photoluminescence from thermally activated delayed fluorescence host-guest systems [J]. *Journal of Applied Physics*, 2020, 128(7): 075501.
- [58] HAUENSTEIN C, DE VRIES X, WEIJTENS C H L, *et al.* Suppressing exciton deconfinement and dissociation for efficient thermally activated delayed fluorescence OLEDs [J]. *Journal of Applied Physics*, 2021, 130(15): 155501.
- [59] MESTA M, CARVELLI M, DE VRIES R J, *et al.* Molecular-scale simulation of electroluminescence in a multi-layer white organic light-emitting diode [J]. *Nature Materials*, 2013, 12(7): 652-658.
- [60] EERSEL HVAN, BOBBERT P A, JANSSEN R, *et al.* Monte Carlo study of efficiency roll-off of phosphorescent organic light-emitting diodes: evidence for dominant role of triplet-polaron quenching [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 105(14): 143303.
- [61] EERSEL HVAN, BOBBERT P A, COELHOORN R. Kinetic Monte Carlo study of triplet-triplet annihilation in organic phosphorescent emitters [J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 117(11): 115502.
- [62] GOTTARDI S, BARBRY M, COELHOORN R, *et al.* Efficiency loss processes in hyperfluorescent OLEDs: a kinetic Monte Carlo study [J]. *Applied Physics Letters*, 2019, 114(7): 073301.
- [63] LIGTHART A, DE VRIES X, ZHANG L, *et al.* Effect of triplet confinement on triplet-triplet annihilation in organic phosphorescent host-guest systems [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(52): 1804618.
- [64] COELHOORN R, PASVEER W F, BOBBERT P A, *et al.* Charge-carrier concentration dependence of the hopping mobility in organic materials with Gaussian disorder [J]. *Physical Review B*, 2005, 72(15): 155206.
- [65] MOVAGHAR B, SCHIRMACHER W. On the theory of hopping conductivity in disordered systems [J]. *Journal*

- of Physics C: Solid State Physics*, 1981, 14(6): 859-880.
- [66] VISSENBERG M C J M, MATTERS M. Theory of the field-effect mobility in amorphous organic transistors [J]. *Physical Review B*, 1998, 57(20): 12964-12967.
- [67] ARKHIPOV V I, HEREMANS P, EMELIANOVA E V, *et al.* Weak-field carrier hopping in disordered organic semiconductors: the effects of deep traps and partly filled density-of-states distribution [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2002, 14(42): 9899-9911.
- [68] MARTENS H C F, HULEA I N, ROMIJN I, *et al.* Understanding the doping dependence of the conductivity of conjugated polymers: Dominant role of the increasing density of states and growing delocalization [J]. *Physical Review B*, 2003, 67(12): 121203R.
- [69] COTTAAR J, KOSTER L J A, COELHOORN R, *et al.* Scaling theory for percolative charge transport in disordered molecular semiconductors [J]. *Physical Review Letters*, 2011, 107(13): 136601.
- [70] MASSÉ A, COELHOORN R, BOBBERT P A. Universal size-dependent conductance fluctuations in disordered organic semiconductors [J]. *Physical Review Letters*, 2014, 113(11): 116604.
- [71] MARCUS R A. Electron transfer reactions in chemistry. Theory and experiment [J]. *Reviews of Modern Physics*, 1993, 65(3): 599-610.
- [72] REN P Y, PONDER J W. Polarizable atomic multipole water model for molecular mechanics simulation [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107(24): 5933-5947.
- [73] THOLE B T. Molecular polarizabilities calculated with a modified dipole interaction [J]. *Chemical Physics*, 1981, 59(3): 341-350.
- [74] MAY V, KÜHN O. *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems* [M]. 3rd ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2011.
- [75] BRÉDAS J L, BELJONNE D, COROPCEANU V, *et al.* Charge-transfer and energy-transfer processes in π -conjugated oligomers and polymers: a molecular picture [J]. *Chemical Reviews*, 2004, 104(11): 4971-5004.
- [76] RÜHLE V, LUKYANOV A, MAY F, *et al.* Microscopic simulations of charge transport in disordered organic semiconductors [J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2011, 7(10): 3335-3345.
- [77] MCMAHON D P, TROISI A. Evaluation of the external reorganization energy of polyacenes [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, 1(6): 941-946.
- [78] NORTON J E, BRÉDAS J L. Polarization energies in oligoacene semiconductor crystals [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(27): 12377-12384.
- [79] KUBAS A, HOFFMANN F, HECK A, *et al.* Electronic couplings for molecular charge transfer: benchmarking CDFT, FODFT, and FODFTB against high-level *ab initio* calculations [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2014, 140(10): 104105.
- [80] GAJDOS F, VALNER S, HOFFMANN F, *et al.* Ultrafast estimation of electronic couplings for electron transfer between π -conjugated organic molecules [J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2014, 10(10): 4653-4660.
- [81] JORTNER J. Temperature dependent activation energy for electron transfer between biological molecules [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1976, 64(12): 4860-4867.
- [82] BARBARA P F, MEYER T J, RATNER M A. Contemporary issues in electron transfer research [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1996, 100(31): 13148-13168.
- [83] DE VRIES X, FRIEDERICH P, WENZEL W, *et al.* Full quantum treatment of charge dynamics in amorphous molecular semiconductors [J]. *Physical Review B*, 2018, 97(7): 075203.
- [84] FISHCHUK I I, KADASHCHUK A, MITYASHIN A, *et al.* Origin of Meyer-Neldel type compensation behavior in organic semiconductors at large carrier concentrations: disorder versus thermodynamic description [J]. *Physical Review B*, 2014, 90(24): 245201.
- [85] COROPCEANU V, CORNIL J, SILVA FILHO D ADA, *et al.* Charge transport in organic semiconductors [J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(4): 926-952.
- [86] WANG L J, LI Q K, SHUAI Z G, *et al.* Multiscale study of charge mobility of organic semiconductor with dynamic

- disorders [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, 12(13): 3309-3314.
- [87] WANG L J, AKIMOV A, PREZHDO O V. Recent progress in surface hopping: 2011-2015 [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, 7(11): 2100-2112.
- [88] LUKYANOV A, LENNARTZ C, ANDRIENKO D. Amorphous films of tris (8-hydroxyquinolinato) aluminium: force-field, morphology, and charge transport [J]. *Physica Status Solidi (a)*, 2009, 206(12): 2737-2742.
- [89] VEHOFF T, KIRKPATRICK J, KREMER K, *et al.* Atomistic force field and electronic properties of carbazole: from monomer to macrocycle [J]. *Physica Status Solidi (b)*, 2008, 245(5): 839-843.
- [90] BHATTA R S, YIMER Y Y, PERRY D S, *et al.* Improved force field for molecular modeling of poly (3-hexylthiophene) [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2013, 117(34): 10035-10045.
- [91] KWIATKOWSKI J J, NELSON J, LI H, *et al.* Simulating charge transport in tris (8-hydroxyquinoline) aluminium (Alq_3) [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008, 10(14): 1852-1858.
- [92] NEUMANN T, DANILOV D, LENNARTZ C, *et al.* Modeling disordered morphologies in organic semiconductors [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2013, 34(31): 2716-2725.
- [93] MUCCIOLI L, D'AVINO G, ZANNONI C. Simulation of vapor-phase deposition and growth of a pentacene thin film on C_{60} (001) [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(39): 4532-4536.
- [94] FRIEDERICH P, SYMALLA F, MEDED V, *et al.* *Ab initio* treatment of disorder effects in amorphous organic materials: Toward parameter free materials simulation [J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2014, 10(9): 3720-3725.
- [95] MAY F, BAUMEIER B, LENNARTZ C, *et al.* Can lattice models predict the density of states of amorphous organic semiconductors? [J]. *Physical Review Letters*, 2012, 109(13): 136401.
- [96] KORDT P, STENZEL O, BAUMEIER B, *et al.* Parametrization of extended Gaussian disorder models from microscopic charge transport simulations [J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2014, 10(6): 2508-2513.
- [97] LUKYANOV A, ANDRIENKO D. Extracting nondispersive charge carrier mobilities of organic semiconductors from simulations of small systems [J]. *Physical Review B*, 2010, 82(19): 193202.
- [98] BAUMEIER B, STENZEL O, POELKING C, *et al.* Stochastic modeling of molecular charge transport networks [J]. *Physical Review B*, 2012, 86(18): 184202.
- [99] BRERETON T, STENZEL O, BAUMEIER B, *et al.* Efficient simulation of Markov chains using segmentation [J]. *Methodology and Computing in Applied Probability*, 2014, 16(2): 465-484.
- [100] STENZEL O, HIRSCH C, BRERETON T, *et al.* A general framework for consistent estimation of charge transport properties via random walks in random environments [J]. *Multiscale Modeling & Simulation*, 2014, 12(3): 1108-1134.
- [101] MASSÉ A, FRIEDERICH P, SYMALLA F, *et al.* *Ab initio* charge-carrier mobility model for amorphous molecular semiconductors [J]. *Physical Review B*, 2016, 93(19): 195209.
- [102] LIU F L, MASSÉ A, FRIEDERICH P, *et al.* *Ab initio* modeling of steady-state and time-dependent charge transport in hole-only α -NPD devices [J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 109(24): 243301.
- [103] MASSÉ A, FRIEDERICH P, SYMALLA F, *et al.* Effects of energy correlations and superexchange on charge transport and exciton formation in amorphous molecular semiconductors: an *ab initio* study [J]. *Physical Review B*, 2017, 95(11): 115204.
- [104] FRIEDERICH P, RODIN V, WROCHEM F VON, *et al.* Built-in potentials induced by molecular order in amorphous organic thin films [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(2): 1881-1887.
- [105] TIRIMBÒ G, DE VRIES X, WEIJTENS C H L, *et al.* Quantitative predictions of photoelectron spectra in amorphous molecular solids from multiscale quasiparticle embedding [J]. *Physical Review B*, 2020, 101(3): 035402.
- [106] DE VRIES X, COEHOORN R, BOBBERT P A. High energy acceptor states strongly enhance exciton transfer between metal organic phosphorescent dyes [J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 1292.
- [107] MELIANAS A, ETZOLD F, SAVENIJE T J, *et al.* Photo-generated carriers lose energy during extraction from polymer-fullerene solar cells [J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 8778.
- [108] ROLAND S, KNIPEPT J, LOVE J A, *et al.* Equilibrated charge carrier populations govern steady-state non-

- geminate recombination in disordered organic solar cells [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, 10(6): 1374-1381.
- [109] HEIBER M C, BAUMBACH C, DYAKONOV V, *et al.* Encounter-limited charge-carrier recombination in phase-separated organic semiconductor blends [J]. *Physical Review Letters*, 2015, 114(13): 136602.
- [110] SCHEUNEMANN D, KEMERINK M. Non-Wiedemann-Franz behavior of the thermal conductivity of organic semiconductors [J]. *Physical Review B*, 2020, 101(7): 075206.
- [111] BOBBERT P A, NGUYEN T D, OOST F W AVAN, *et al.* Bipolaron mechanism for organic magnetoresistance [J]. *Physical Review Letters*, 2007, 99(21): 216801.
- [112] KERSTEN S P, SCHELLEKENS A J, KOOPMANS B, *et al.* Magnetic-field dependence of the electroluminescence of organic light-emitting diodes: a competition between exciton formation and spin mixing [J]. *Physical Review Letters*, 2011, 106(19): 197402.

作者简介:



于立帅(1996—),男,山东淄博人,硕士研究生,2019年于山东师范大学获得学士学位,主要从事有机发光半导体耗尽层方面的研究。E-mail: 2020023657@m.scnu.edu.cn



刘飞龙(1986—),男,山东日照人,博士,副研究员,2015年于美国明尼苏达大学获得博士学位,主要从事光电器件理论物理领域的研究。E-mail: feilongliu@m.scnu.edu.cn