

---

# 유기반도체에서 전자 밀도의 수치적 계산에 관한 연구

염기수

한밭대학교

## A Study on the Numerical Calculation of the Electron Density in Organic Semiconductors

Keesoo Yeom

Hanbat National University

E-mail : ksyeom@hanbat.ac.kr

### 요 약

유기반도체는 무기반도체와 달리 가우시안 분포의 상태밀도를 가지며 전자밀도를 해석적으로 구하기 어려운 특성을 가지고 있다. 이런 특성 때문에 OLED 개발 과정에서 소자의 동작을 예측하기 어려워 적절한 소자의 전기적, 광학적 특성을 구하기 위해서는 시행착오를 반복하는 문제를 안고 있다. 본 논문에서는 유기반도체의 전자 밀도를 수치적으로 계산하는데 필요한 시간과 정확도의 최적화를 통하여 유기반도체 해석을 위한 기준을 제시하였다.

### ABSTRACT

Organic semiconductors, in contrast with inorganic semiconductors, have DOS of the Gaussian distribution function which leads to difficulties to obtain the electron density with a closed equation. For this reason, the prediction of the device operation is extremely difficult in the development of OLED and the repetitive trial-and-error is required to find the appropriate electrical and optical properties of the devices. In this paper, the standard to analyze organic semiconductor is proposed by the optimization of the time and the accuracy which is necessary for the numerical calculation of the electron density in organic semiconductors.

### 키워드

유기반도체, OLED, OFET, 전자 밀도, 상태밀도

### 1. 서 론

최근 유기반도체를 이용한 소자 기술의 비약적인 발전은 다양한 형태의 새로운 소자 개발을 가능하게 하였다. 이동기기에 제한적으로 사용되던 OLED(Organic Light Emitting Diode)[1-2]는 대형 TV와 모니터 패널에 적용되기 시작하였고, OFET(Organic Field Effect Transistor)[3-4]와 같은 전자 소자의 개발로 이어지고 있다. 이와 같은 유기반도체 분야의 발전에도 불구하고 소자 설계에 있어서 소자의 광학적, 전기적 특성을 해석하는데 어려움이 있다. 현재 널리 사용되고 있는 기

준의 무기반도체와는 달리 유기반도체는 가우시안 분포의 상태밀도 함수를 갖기 때문에 전자 밀도를 수식화할 수 없어 제작과 측정을 통한 시행착오를 겪어야 한다. 최근에는 간단한 금속-유기반도체 구조에 대해 수치적 해석을 이용한 전자/정공 밀도와 전위 해석이 시작되어[5-7] 연구 결과가 발표되고 있으나 수치적 계산에서 고려되어야 할 기준이 확립되지 않은 상태이다.

본 논문에서는 유기반도체의 해석에서 가장 중요한 전자 밀도를 수치적으로 계산하는데 필요한 시간과 정확도의 최적화를 통하여 유기반도체 해석을 위한 기준을 제시하였다.

## II. 유기반도체의 에너지 밴드 구조

유기반도체는 기존의 무기반도체와 유사하지만 세부적으로는 상이한 에너지 밴드 구조를 갖는다. 유기반도체의 에너지 밴드 구조를 그림 1에 나타내었다.

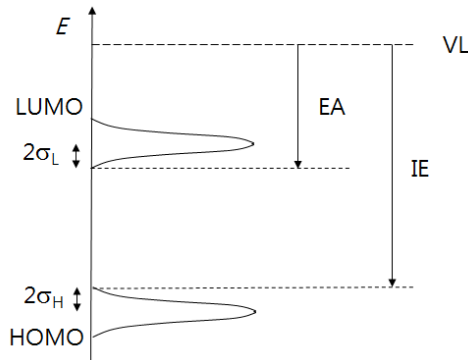


그림 1. 유기반도체의 에너지 밴드 구조

유기반도체에는 자유전자의 상태가 존재하는 LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbitals)와 정공의 상태가 존재하는 HOMO (Highest Occupied Molecular Orbitals), 두 개의 에너지 밴드를 가지며 각각은 그림에서 보는 바와 같이 가우시안 분포의 상태밀도를 갖는다. LUMO와 HOMO의 경계는 상태밀도 함수 최대점(중심점)으로부터  $2\sigma$  벗어난 위치로 정한다. 진공준위 (VL; Vacuum Level)로부터 LUMO 경계까지를 전자친화도(EA; Electron Affinity), HOMO 경계까지를 이온화에너지(IE; Ionization Energy)로 정의한다. 가우시안 분포로 나타나는 전자의 상태밀도 함수는 식 (1)과 같이 표현할 수 있다.

$$g(E) = \frac{N_0}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(E-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (1)$$

$N_0$ 는 분자 밀도,  $\sigma$ 는 가우시안 분포의 표준편차이며  $\mu$ 는 가우시안 분포의 중심점이다. 식 (1)의 상태밀도 함수와 함께 페르미-디랙 확률함수를 이용하여 전자 밀도와 정공 밀도를 구할 수 있다. 본 논문에서 사용한 전자의 페르미-디랙 확률함수를 식 (2)에 나타내었다.

$$f(E) = \frac{1}{1 + \frac{1}{g} e\left(\frac{E-E_F}{kT}\right)} \quad (2)$$

식 (2)에서  $f(E)$ 는 페르미-디랙 확률함수,  $g$ 는 중첩(degeneracy)을 의미한다. 본 논문에서 사용할 펜타센(pentacene)에서의 파라미터 값을 표 2

에 나타내었다.

표 1. 펜타센의 파라미터

파라미터	값	참고문헌
$N_0$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$2.9 \times 10^{21}$	[6]
$\sigma_L$ (eV)	0.25	[7]
$\sigma_H$ (eV)	0.25	[7]
$g_L$	2	[7]
$g_H$	2	[7]
EA (eV)	2.6	[7]
IE (eV)	4.8	[7]

## III. 유기반도체의 전자 밀도

무기반도체에서와 마찬가지로 유기반도체의 전자 밀도는 식 (1), (2)의 상태밀도 함수와 페르미-디랙 확률함수에 의하여 식 (3)과 같이 구할 수 있다.

$$n = \int_{-\infty}^{\infty} g(E)f(E)dE \quad (3)$$

그러나 유기반도체의 전자 밀도 계산은 무기반도체와 매우 상이하며 그 이유는 다음과 같다.

### A. 적분 구간

무기반도체는 금지대에서 전자의 상태가 존재하지 않으므로 전자 밀도 계산을 위한 적분은 전도대 경계( $E_c$ )에서 시작하지만 유기반도체가 갖는 가우시안 분포의 상태밀도는 에너지 전 구간에 존재하므로 전자 밀도를 구하기 위한 적분 또한  $-\infty$ 부터 고려하여야 한다.

### B. 정적분 가능성

무기반도체는  $E^{1/2}$ 에 비례하는 상태밀도 함수를 갖고 페르미-디랙 확률함수를 볼츠만 근사할 경우  $[E_c, +\infty]$  구간에서 정적분을 수식으로 유도하는 것이 가능하다. 그러나 유기반도체는 가우시안 분포의 상태밀도 함수를 갖고 페르미-디랙 확률함수가 곱해진 형태로는  $[-\infty, +\infty]$  구간에서 정적분을 수식으로 유도하는 것이 불가능하며 이는 볼츠만 근사를 하더라도 마찬가지이다. 따라서 유기반도체에서 전자 밀도를 구하기 위해서는 수치적 계산이 유일한 방법이며 오차를 최소화하는 적분 하한값과 상한값을 정해야 한다.

본 논문에서는 심슨 정리(Simpson rule)를 사용하여 전자 밀도를 수치적으로 계산할 때 고려해야 할 기준을 제시하고자 한다.

수치적 계산으로 적분을 할 때 메시(mesh)  $\Delta E$  값의 설정은 정확도와 계산시간 사이에 트레이드오프(trade-off) 관계에 있다. 작은  $\Delta E$  값은 높은 정확도를 보장하는 반면 큰 계산시간을 요구한다. 따라서 정확도와 계산 시간의 최적화가 필요하다.  $\Delta E$  값에 따른 최대 오차와 계산 시간의 관계를 그림 2에 나타내었다.  $E_F$  값을 HOMO 중심에서 LUMO 중심까지 40번 변화시키며 계산하였다.

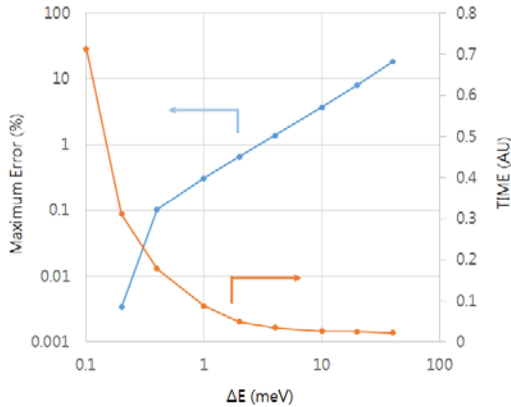


그림 2.  $\Delta E$  vs. 최대 오차, 계산시간

그림 2에서 최대 오차와 계산 시간 사이의 트레이드오프 관계를 볼 수 있다. 최대 오차의 설정은 주어진 문제에 따라 달리 할 수 있으나,  $\Delta E = 1\text{meV}$ 일 때 0.3%의 최대 오차를 보여 정확도 측면에서 우수한 결과를 보이며 계산 시간 또한 급격한 증가가 나타나기 이전이므로 가장 좋은 설정으로 판단된다.

전자 밀도 계산에서  $E_F$  위치를 LUMO 중심점에 고정하고 적분 상한값을  $E_F$ 에서  $E_F + \sigma$ 까지 변화시킨 결과를 표 2에 나타내었다.

표 2. 적분상한 vs. 전자 밀도, 상대오차 ( $E_F = \text{LUMO}$  중심점)

적분상한 $E_F + n\sigma$	전자 밀도 ( $10^{21}\text{cm}^{-3}$ )	상대오차 (%)
$n = 0.0$	0.9940	35.10381
$n = 0.2$	1.5016	1.95874
$n = 0.4$	1.5271	0.29381
$n = 0.6$	1.5310	0.03918
$n = 0.8$	1.5315	0.00065
$n = 1.0$	1.5316	0

온도는 300K이며  $\Delta E = 1\text{meV}$ 를 사용하였다. 표에서 보는 바와 같이 적분 상한값을  $E_F + \sigma$ 로 설정했을 때 전자 밀도는 그 이상의 적분 상한값

을 사용했을 때와 차이가 없다. 높은 온도 상황에서 계산하는 경우를 고려한다면, 페르미-디락 확률함수가 넓게 퍼지는 성질을 고려하여  $E_F + 2\sigma$ 의 적분 상한값이면 높은 정확도를 보장할 수 있다. 적분 하한값은 HOMO에서 정공 밀도를 계산할 때 같은 결론을 얻을 수 있다. 따라서 적분 하한값은 HOMO 중심점에서  $-2\sigma$ , 적분 상한값은 LUMO 중심점에서  $+2\sigma$ 로 설정하는 것이 타당하다.

#### IV. 결 론

유기반도체의 전자 밀도를 수치적으로 계산하는데 필요한 시간과 정확도의 최적화 결과를 도출하였다. 적분 메시  $\Delta E = 1\text{meV}$ , 적분 하한값은 HOMO 중심점에서  $-2\sigma$ , 적분 상한값은 LUMO 중심점에서  $+2\sigma$ 로 설정하는 것이 좋은 결과를 얻을 수 있음을 보였다.

#### 참고문헌

- [1] W. Y. Wong and C. L. Ho, "Functional metallophosphors for effective charge carrier injection/transport: new robust OLED materials with emerging applications," J. Mater. Chem., vol., 19, 4457-4482, 2009.
- [2] J. Meyer, et al., "Transition Metal Oxides for Organic Electronics: Energetics, Device Physics and Applications", Adv. Mater., vol. 24, 5408-5427, 2012.
- [3] A. Dodabalapur, L. Torsi, and H. E. Katz, "Organic transistors: 2-dimensional transport and improved electrical characteristics", Science, vol. 268, 270-71, 1995.
- [4] D. Braga and G. Horowitz, "High-performance organic field-effect transistors", Adv. Mater., vol. 21, 1473-1486, 2009.
- [5] H. Wang, et. al., "Band-Bending in Organic Semiconductors: the Role of Alkali-Halide Interlayers", Adv. Mater., vol. 26, 925-930, 2014.
- [6] G. Horowitz, "Validity of the concept of band edge in organic semiconductors", Journal of Applied Physics, vol. 118, 115502, 2015.
- [7] M. Oehzelt, N. Koch, and G. Heimel, "Organic semiconductor density of states controls the energy level alignment at electrode interfaces", Nature Comm., June, 2014.