

Переходный ток в тонких слоях неупорядоченных органических материалов в режиме неравновесного транспорта носителей заряда

© В.Р. Никитенко[¶], А.П. Тютнев*

Московский инженерно-физический институт (Государственный университет),
115409 Москва, Россия

* Московский институт электроники и математики (Технический университет),
109028 Москва, Россия

(Получена 12 декабря 2006 г. Принята к печати 13 декабря 2006 г.)

Теоретическая модель неравновесного прыжкового транспорта носителей заряда в неупорядоченных органических материалах, основанная на концепции транспортного уровня, применена к случаю гауссовского распределения локализованных состояний по энергии. Режимы сильно неравновесного (дисперсионного) и квазиравновесного транспорта описываются как предельные случаи при малых и больших временах соответственно. Дано аналитическое описание промежуточного режима умеренно неравновесного транспорта, когда квазиравновесное значение подвижности уже установилось, а коэффициент стимулированной полем диффузии продолжает возрастать со временем. Результаты вычислений хорошо согласуются с данными как время-пролетных экспериментов, так и численного моделирования в модели гауссовского беспорядка для фотопроводящих молекулярно-допированных полимеров. Выполнен сравнительный анализ переходного тока в условиях приэлектродной и пространственно-однородной генерации носителей заряда.

PACS: 73.61.Ph

1. Введение

Транспорт носителей заряда в неупорядоченных органических материалах (органических стеклах, полимерах, в том числе сопряженных и молекулярно-допированных) интенсивно исследовался в последние 30 лет как теоретически, так и экспериментально. Установлено, что перенос носителей заряда (как правило, электронов либо дырок) является прыжковым, поскольку все состояния носителей заряда являются локализованными [1–4]. Некоторым исключением является делокализация π -электронов в сопряженных полимерах в пределах сегментов сопряжения. Однако именно туннельный прыжок между сегментами различных цепей либо одной цепи и в этом случае является тем шагом, который ограничивает быстроту процесса переноса носителей заряда. Переходы между локализованными состояниями (ЛС) осуществляются путем туннельных прыжков с участием фононов.

Структурный беспорядок, присущий рассматриваемым материалам, приводит к широкому разбросу энергий состояний и, вообще говоря, расстояний между ними. Носители заряда генерируются внешним воздействием (облучение светом или электронами, инжекция с контактов). Начальное распределение генерированных носителей обычно сильно неравновесно, установление равновесия происходит в процессе переноса и требует, вообще говоря, длительного времени. Сильная неравновесность энергетического распределения носителей приводит к ряду аномальных характеристик их дрейфа и диффузии, известных как дисперсионный транспорт [2–4].

Широкое применение для теоретического анализа транспорта носителей заряда в органических материалах получила модель гауссовского беспорядка (МГБ), развитая в работах Бэсслера [2], в которой распределение ЛС по энергии описывается гауссовской функцией. Развитие модели связано с учетом корреляций энергий соседних ЛС и крупномасштабных флуктуаций потенциала [5]. Характеристики транспорта в МГБ исследовались численным моделированием методом Монте-Карло [2,5]. Однако в случае достаточно слабых полей и сильного пространственного беспорядка резко возрастает время счета [2]. Поэтому актуальным является построение достаточно простых аналитических моделей неравновесного прыжкового транспорта. Известно, что теоретическое описание прыжкового транспорта существенно упрощает концепция транспортного уровня, согласно которой наибольший вклад в проводимость вносят состояния с энергиями вблизи определенного значения E_{trans} [6–9]. Транспортный уровень аналогичен краю подвижности в модели многократного захвата [4,10,11], а более глубокие ЛС (с энергиями $E < E_{\text{trans}}$) можно рассматривать как ловушки. Поэтому неудивительно, что феноменологическая модель Роуза–Фаулера–Вайсберга (вариант модели многократного захвата) успешно применяется к описанию прыжкового транспорта в неупорядоченных полимерах [4]. Следует заметить, что в подавляющем большинстве работ, посвященных как теоретическому анализу, так и экспериментальному исследованию прыжкового транспорта в органических материалах, подразумевается его квазиравновесный характер (со ссылкой на МГБ), несмотря на то что МГБ предсказывает переход к дисперсионному транспорту как при понижении температуры, так и при уменьшении толщины слоя исследуемого материала.

[¶] E-mail: vladronik@yandex.ru

двумя материалами [2]. Например, в светоизлучающих диодах применяются слои толщиной 0.05–0.10 мкм, что ставит под сомнение квазиравновесный характер транспорта даже при комнатной температуре. В работах [12,13] было показано (с использованием формализма многократного захвата), что даже умеренная неравновесность приводит к появлению стимулированной полей дисперсии, которая формально описывается диффузионным членом. Коэффициент этой „стимулированной полей диффузии“ не только значительно превышает коэффициент обычной диффузии, но и зависит от времени, что не характерно для квазиравновесного режима переноса. В данной работе аналитическая теория неравновесного транспорта [12,13] развита с использованием концепции транспортного уровня [9], что позволило выразить кинетические коэффициенты через параметры, характерные для прыжкового транспорта, и применена к анализу временной зависимости переходного тока в неупорядоченных органических материалах с гауссовским распределением ЛС по энергии.

2. Теория

Неупорядоченные материалы характеризуются широким разбросом темпов переходов между соседними ЛС (темп перехода — произведение вероятности заполнения состояний на вероятность перехода). Перенос носителей заряда адекватно описывается теорией протекания (перколяции) [3]. Проводимость обеспечивается достаточно малой долей ЛС, темпы переходов между которыми оказываются порядка определенного критического значения. Связи между такими ЛС образуют сетку с характерным размером ячеек r_{c0} , который значительно превышает среднее расстояние между ЛС, но много меньше толщины рассматриваемого слоя. Перколяционный подход, однако, сталкивается с большими вычислительными сложностями, если распределение носителей заряда является пространственно неоднородным и нестационарным. Возможно, впрочем, описывать уширение пакета носителей и его сдвиг в электрическом поле макроскопическими уравнениями для концентрации и энергетической плотности носителей, усредненных по области с размером $\sim r_{c0}$, если пространственный масштаб распределения превышает r_{c0} , а времена превышают время смещения носителей на расстояние r_{c0} [3]. В противном случае необходимо учитывать корреляции вероятностей заполнения соседних ЛС, которые проявляются на масштабе r_{c0} .

Если энергетическая ширина распределения ЛС намного превышает тепловую энергию, перенос носителей контролируется (при не слишком малых временах после их генерации) термоактивированными прыжками с глубоких ЛС. Для этого случая применяется (с ограничениями, указанными выше) еще более упрощенный подход (см., например, [8,9]), основанный на усредненном описании окружения данного ЛС. При этом

единственным параметром ЛС выступает его энергия (как в модели многократного захвата), хотя, строго говоря, вероятности как захвата на данное ЛС, так и ухода с него определяются также характеристиками других ЛС (вокруг данного) на масштабе не меньше r_{c0} . Применимость этого подхода, принятого в данной работе, обосновывается сравнением полученных результатов с данными эксперимента и численного моделирования, а также с результатами теории протекания в простых предельных случаях.

Вероятность переходов (в единицу времени t) $\nu(E, E', r)$ между состояниями с энергиями E и E' , разделенными расстоянием r , определяется известным феноменологическим выражением [1–4]

$$\nu(E, E', r) = \omega_0 \exp[-2\gamma r - (E' - E)\eta(E' - E)/kT], \quad (1)$$

где $\eta(E)$ — единичная функция, T — температура, k — постоянная Больцмана, ω_0 — частотный фактор, γ — обратный радиус локализации. Согласно принятому подходу, прыжок носителя с исходного ЛС (энергия E) происходит с характерной частотой $\omega(E)$, такой что спустя время $\omega(E)^{-1}$ после его захвата на исходное ЛС имеется в среднем одно состояние, доступное для прыжка:

$$n[E, \omega(E)] = 1. \quad (2)$$

Среднее число доступных ЛС $n[E, \omega(E)]$ в первом приближении можно определить условием $\nu \geq \omega(E)$ [9]. Однако из рассмотрения следует исключить те ЛС, после прыжков на которые с подавляющей вероятностью последует возврат на исходное состояние. Здесь исключены те соседние ЛС, возврат с которых произойдет сразу же (на 2-м прыжке). Пусть $W_{\text{esc}}(E, E', r)$ — вероятность избежать этого события. Таким образом, получим (допуская сильный разброс длин прыжка r)

$$n(E, t) = 4\pi \int_{-\infty}^{E+kT \ln(\omega_0 t)} dE' g(E') \int_0^{r_*(E, E', t)} dr r^2 W_{\text{esc}}(E, E', r), \quad (3)$$

где

$$r_*(E, E', t) = (2\gamma)^{-1} \{ \ln(\omega_0 t) - (E' - E)\eta(E' - E)/kT \}$$

— радиус области, в которой находятся доступные ЛС (по критерию $\nu t \geq 1$, см. уравнение (1)), $g(E)$ — энергетическая плотность ЛС. Величина $W_{\text{esc}} = 1 - \exp(-n_b)$ вычисляется, согласно распределению Пуассона, как вероятность того, что для конечного состояния (с энергией E') найдется хотя бы одно другое (отличное от исходного) состояние, частота перехода в которое выше, чем частота возврата в исходное состояние, и которое находится вне сферы радиуса r с центром в исходном состоянии. Число $n_b(E', r, u)$ таких состояний вычисляется (в наиболее значимом случае $E' > E - 2\gamma r kT$)

следующим образом:

$$n_b(E', r, u) = 2\pi \int_{-\infty}^{E+2\gamma r kT} dE'' g(E'') \times \int_0^{[u-(E''-E')\eta(E''-E')/kT]/2\gamma} dr' r'^2 \int_{\arccos(r'/2r)}^{\pi} d\vartheta \sin \vartheta, \quad (4)$$

где ϑ — угол между направлениями прыжков в исходное состояние и в другое состояние с энергией E'' , отстоящее от конечного на расстоянии r' , $u \equiv 2\gamma r + (E - E')\eta(E - E')/kT$ ($v = \omega_0 \exp(-u)$ — частота возврата в исходное состояние). В данной работе рассмотрена гауссовская зависимость $g(E)$ с характерной шириной σ и концентрацией ЛС N [2]:

$$g(E) = (N/\sqrt{2\pi\sigma^2}) \exp(-E^2/2\sigma^2). \quad (5)$$

Согласно концепции транспортного уровня, наибольший вклад в проводимость вносят состояния с энергиями $E \approx E_{\text{trans}}$, а более глубокие состояния, прыжки с которых являются термоактивированными, аналогичны ловушкам модели многократного захвата [6]. Поэтому верхняя энергетическая граница ловушек (т.е. транспортный уровень) определена так, что прыжки носителя с начальной энергией $E = E_{\text{trans}}$ вверх и вниз (по энергии) равновероятны [9]. Согласно принятому подходу, это означает, что n_{\downarrow} и n_{\uparrow} , т.е. средние числа доступных состояний с энергиями $E' \leq E$ и $E' > E$ соответственно, одинаковы и равны 1/2:

$$n_{\downarrow}\{E_{\text{trans}}, t_S\} = n_{\uparrow}\{E_{\text{trans}}, t_S\} = 1/2, \quad (6)$$

где $t_S = \omega^{-1}(E_{\text{trans}})$ — время сегрегации, см. [6] (именно при $t > t_S$ транспорт контролируется термоактивированными прыжками и применима концепция транспортного уровня), а выражения для n_{\downarrow} и n_{\uparrow} очевидны из уравнений (3), (4).

Используя уравнения (2)–(5), нетрудно показать [8,9], что характерная частота освобождения носителей с глубоких ЛС ($E \ll E_{\text{trans}}$) не зависит от энергии конечного состояния и имеет простой вид, как в модели многократного захвата:

$$\omega(E) \approx \omega_0 \exp[-(E_m - E)/kT]. \quad (7)$$

В этом случае $n \approx n_{\uparrow} \approx 1$ и из уравнения (3) следует условие для E_m — максимальной энергии, достижимой при прыжках с глубоких ЛС (в этом случае $W_{\text{esc}} = W_{\text{esc}}(E', r)$) [8]:

$$4\pi \int_{-\infty}^{E_m} dE' g(E') \int_0^{(E_m - E')/2\gamma kT} dr r^2 W_{\text{esc}}(E', r) = 1. \quad (8)$$

Очевидно, что энергию E_m нельзя рассматривать как верхнюю энергетическую границу ловушек, поскольку аргумент экспоненты в уравнении (7) не содержит прыжкового слагаемого $\sim 2\gamma a$. Из требования

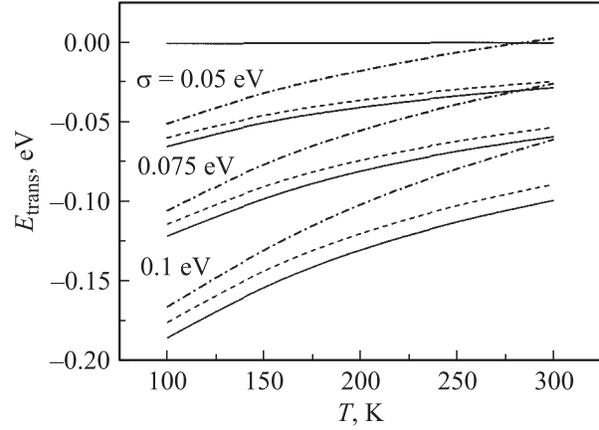


Рис. 1. Температурные зависимости энергии транспортно-го уровня для нескольких значений энергетической ширины гауссовского распределения ловушек σ . Сплошные линии — расчет согласно (1)–(9), штриховые — то же без учета возможности возврата ($W_{\text{esc}} = 1$), штрихпунктирные — расчет по методу работы [7]. $2\gamma N^{-1/3} = 10$. Горизонтальная прямая соответствует $E_{\text{trans}} = 0$.

$(E_m - E)/kT = (E_{\text{trans}} - E)/kT + 2\gamma a$ получено выражение для характерной прыжковой длины a :

$$a = (E_m - E_{\text{trans}})/2\gamma kT. \quad (9)$$

Таким образом, уравнения (2)–(6), (8) и (9) определяют величины энергии транспортного уровня E_{trans} , характерной прыжковой длины a и времени сегрегации t_S .

Результаты вычислений E_{trans} в зависимости от температуры согласно уравнениям (2)–(6) для нескольких значений σ приведены на рис. 1 (сплошные линии). Для сравнения на рис. 1 приведены также результаты вычислений в предположении $W_{\text{esc}} \equiv 1$ (штриховые линии), а также температурные зависимости энергии транспортного уровня, полученные методом работы [7] (штрихпунктирные линии). Различие последних двух результатов при не слишком высоких температурах, $T < 200$ К, не превышает kT (надо заметить, что в работе [7] вероятность возврата в исходное состояние также не учитывалась). При условии $2\gamma N^{-1/3} kT/\sigma > 1$, типичном для органических материалов, E_{trans} достаточно слабо зависит от температуры. В предельном случае высоких температур, как и следует ожидать, $E_{\text{trans}} \rightarrow 0$ (в том же случае метод работы [7] приводит к положительным значениям). Вычисления показывают, что в случае $2\gamma N^{-1/3} kT/\sigma > 1$ время сегрегации достаточно мало, $t_S \approx \omega_0^{-1} \exp(2\gamma a)$. В этом же случае уравнения (2)–(6), (8) и (9) дают $a \approx 1.2(3/4\pi N)^{1/3} \approx 0.745N^{-1/3}$.

Концепция транспортного уровня позволяет применить сравнительно простой формализм модели многократного захвата к описанию прыжкового транспорта носителей заряда. Исходя из уравнения баланса для пространственно-неоднородной (предполагается зависимость лишь от одной координаты x , в направлении

роста которой приложено однородное электрическое поле напряженности F_0) энергетической плотности локализованных носителей $\rho(x, t, E)$ [9], которая нормирована как $\int_{-\infty}^{\infty} dE \rho(x, t, E) = P(x, t)$, нетрудно получить в диффузионном приближении, $eF_0 a / kT \ll 1$, следующее дифференциальное уравнение для полной концентрации носителей $P(x, t)$:

$$\begin{aligned} \partial P(x, t) / \partial t + \mu(t) F_0 \partial P(x, t) / \partial x \\ - D_F(t) \partial^2 P(x, t) / \partial x^2 = -\lambda(t) [P(x, t) - P(x, 0)]. \quad (10) \end{aligned}$$

При выводе уравнения (10) использовано, как и в модели многократного захвата [12,13], приближение, согласно которому все ловушки разделены на „глубокие“, которые к данному моменту времени t ($t = 0$ отвечает моменту импульсной генерации носителей) еще сохраняют сильно неравновесную заселенность, и „мелкие“ (их энергия $E > E_d(t)$), для которых квазиравновесная заселенность к данному моменту уже, в первом приближении, установилась (отклонения от равновесной заселенности учитываются как малая поправка) [10–12]. Мелкие и глубокие ловушки разделены зависящей от времени демаркационной энергией $E_d(t)$, которая определяется условием $n[E_d(t), t] = 1$ [9]. Из (1) и (6), таким образом, следует $E_d(t) < E_{\text{trans}}$ при $t > t_S$. Эквивалентно, демаркационная энергия определяется условием $\omega^{-1}(E_d) = t$. Как видно из уравнения (7), при $t > t_S$ $E_d(t) \approx E_m - kT \ln(\omega_0 t) \equiv E_{\text{trans}} - kT \ln(v_0 t)$, также аналогично модели многократного захвата [10–12]; здесь $v_0 \equiv \omega_0 \exp(-2\gamma a)$ см. (9).

Кинетические коэффициенты, входящие в (10), определяются видом энергетического спектра ловушек $g(E)$ и температурой:

$$\begin{aligned} \mu(t) = \mu_0 \theta_1(t), \quad D_F(t) = v_0^{-1} (\mu_0 F_0)^2 \theta_1(t)^3 \theta_2(t)^{-1}, \\ \lambda(t) = \tau(t)^{-1} \theta_1(t), \quad (11) \end{aligned}$$

$$\tau(t)^{-1} = v_0 \int_{-\infty}^{E_d(t)} dE \frac{g(E)}{N},$$

$$\theta_m(t)^{-1} = \int_{E_d(t)}^{E_{\text{trans}}} dE \frac{g(E)}{N} \exp\left(m \frac{E_{\text{trans}} - E}{kT}\right), \quad m = 1, 2, \quad (12)$$

$\mu_0 = (e/kT)(v_0 a^2/6)$. Следует заметить, что уравнение (10) содержит, кроме членов, описывающих дрейф носителей и их захват на глубокие ловушки (содержащих неравновесную подвижность $\mu(t)$ и частоту захвата $\lambda(t)$ соответственно), также и диффузионно-подобный член, содержащий коэффициент неравновесной стимулированной диффузии $D_F(t)$, который также зависит от времени. Обычная диффузия в уравнении (10) не учитывается, согласно типичным условиям время-пролетного эксперимента. В предельном случае малых

времен, $t\lambda(t) \ll 1$, уравнение (10) переходит в известное уравнение сильно неравновесного (дисперсионного) транспорта, которое содержит время лишь в качестве параметра (через функцию $\tau(t)$). При больших временах в случае гауссовского распределения $g(E)$ $\lambda(t) \rightarrow 0$, $\mu(t) \rightarrow \mu_{\text{eq}}$, $D_F(t) \rightarrow D_{F\text{eq}}$, т.е. происходит переход к квазиравновесному режиму переноса.

Чтобы дать характеристику транспорта носителей заряда на промежуточном интервале времени, необходим анализ временных зависимостей $\mu(t)$ и $D_F(t)$. Уравнения (5), (11), (12) дают

$$\begin{aligned} \theta_m(t)^{-1} = \frac{1}{2} \exp\left[\frac{m}{2} \left(\frac{\sigma}{kT}\right)^2 + \frac{mE_{\text{trans}}}{kT}\right] \\ \times \left\{ \operatorname{erfc}\left[\frac{m\sigma}{\sqrt{2}kT} + \frac{E_d(t)}{\sqrt{2}\sigma}\right] - \operatorname{erfc}\left[\frac{m\sigma}{\sqrt{2}kT} + \frac{E_{\text{trans}}}{\sqrt{2}\sigma}\right] \right\}, \quad (13) \end{aligned}$$

где $m = 1, 2$, $\operatorname{erfc}(x) = (2/\sqrt{\pi}) \int_x^{\infty} dt \exp(-t^2)$ — дополнительная функция ошибок. В предельном случае $t \rightarrow \infty$ получено

$$\begin{aligned} \mu(t) \approx \mu_{\text{eq}} = \frac{e}{kT} \chi_{\mu}(E_{\text{trans}}) \frac{v_0 a^2}{6} \\ \times \exp\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\sigma}{kT}\right)^2 - \frac{E_{\text{trans}}}{kT}\right], \quad t \geq t_{\text{eq},\mu}, \quad (14) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} D_F(t) \approx D_{F\text{eq}} = \chi_D(E_{\text{trans}}) (v_0 a^2) \left(\frac{eF_0 a}{6kT}\right)^2 \\ \times \exp\left[\frac{1}{2} \left(\frac{\sigma}{kT}\right)^2 - \frac{E_{\text{trans}}}{kT}\right], \quad t \geq t_{\text{eq},D}, \quad (15) \end{aligned}$$

$\chi_{\mu}(E_{\text{trans}}) = 2/\operatorname{erfc}[-\sigma/\sqrt{2}kT - E_{\text{trans}}/\sqrt{2}\sigma]$, $\chi_D(E_{\text{trans}}) = \chi_{\mu}^3 \operatorname{erfc}[-\sqrt{2}\sigma/kT - E_{\text{trans}}/\sqrt{2}\sigma]$. В типичном случае $2\gamma N^{-1/3} kT/\sigma > 1$ оба последних множителя близки к единице. При этом $\mu_{\text{eq}} \propto \exp(-C2\gamma N^{-1/3})$; значение $C = 0.745$ достаточно близко к величине $C_{\text{perc}} = 0.865$, полученной для указанного случая в рамках теории протекания [14,15]: $(C_{\text{perc}} - C)2\gamma N^{-1/3} \leq 1$, если $2\gamma N^{-1/3} \leq 10$.

Температурная зависимость коэффициента полевой диффузии определяется преимущественно множителем $\exp[0.5(\sigma/kT)^2]$, аналогично результатам работ [10–12] (модель многократного захвата) и [16] (прыжковый транспорт). Однако равновесное значение D_F , согласно уравнению (15), значительно превышает соответствующий результат работы [16], несмотря на то, что последний не содержит экспоненциальной зависимости от прыжковой длины. Сравнимые величины D_F получены лишь в пределе достаточно „плотных“ систем, $2\gamma a \leq 5$, что естественно, поскольку именно в этом предельном случае применим метод усреднения темпов переходов по длинам прыжка и энергиям начальных и конечных состояний, примененный в работе [16].

Анализ уравнений (13) показывает, что характерные времена установления равновесных значений t_{eq_μ} и t_{eq_D} в уравнениях (14) и (15) имеют вид

$$\begin{aligned} v_0 t_{\text{eq}_\mu} &= \exp[(\sigma/kT)^2 + E_{\text{trans}}/kT], \\ v_0 t_{\text{eq}_D} &= \exp[2(\sigma/kT)^2 + E_{\text{trans}}/kT]. \end{aligned} \quad (16)$$

Очевидно, время t_{eq_D} может на несколько порядков превышать t_{eq_μ} при $\sigma/kT \gg 1$.

Решение уравнения (10) с начальным условием $P(x, 0) = \delta(x)$, которое отвечает генерации носителей заряда в тонком слое с $x \approx 0$ (время-пролетная методика) с единичной поверхностной плотностью,

$$P(x, 0) = G(x, t, 0) + \int_0^t dt' \lambda(t') G(x, t, t'), \quad (17)$$

$$G(x, t, t') = \frac{\exp\{-\Lambda(t, t') - [x - F_0 M(t, t')]^2 / 4D_F^*(t, t')\}}{\sqrt{4\pi D_F^*(t, t')}}},$$

$$D_F^*(t, t') = \int_{t'}^t d\tau D_F(\tau), \quad \Lambda(t, t') = \int_{t'}^t d\tau \lambda(\tau),$$

$M(t, t') = \int_{t'}^t d\tau \mu(\tau)$, отличается, вообще говоря, как от гауссовской зависимости, характерной для квазиравновесного транспорта, так и от монотонно убывающей с ростом координаты экспоненциальной функции (случай сильно неравновесного транспорта [10,11]). На длительном интервале времени, $t_{\text{eq}_\mu} \ll t < t_{\text{eq}_D}$, концентрация носителей $P(x, t)$ имеет максимум, который движется практически с постоянной скоростью, при этом передний фронт имеет практически гауссовый профиль, в то время как сзади максимума имеет место мощный негауссовский „хвост“, обусловленный захватом на глубокие ловушки [12]. Решение (17) позволяет вычислить переходный ток в слое исследуемого материала толщиной L для условий время-пролетного эксперимента [1–4] (σ_0 — поверхностная плотность):

$$j_\delta(t) = -(e\sigma_0/L)(\partial/\partial t) \int_0^L dx (L-x) P(x, t). \quad (18)$$

Время пролета носителей, t_{tr} , определяется из условия $\langle x \rangle(t_{\text{tr}}) = L$ следующим образом:

$$F_0 \int_0^{t_{\text{tr}}} dt' \mu(t') \exp[-\Lambda(t_{\text{tr}}, t')] = L. \quad (19)$$

Результат вычислений по формуле (18) значительно упрощается, если заменить нижний предел на $-\infty$, что справедливо в случае $F_0 M(t, 0) / \sqrt{4D_F^*(t, 0)} \gg 1$ (это не исключает $t \ll t_{\text{tr}}$), т.е. когда в области $x < 0$ практически нет носителей. Надо заметить, что именно при этом

условии и справедливы приближения, лежащие в основе уравнения (10), поскольку диффузионно-подобный член в этом уравнении есть лишь способ описания дисперсии носителей заряда, возникающей в процессе их дрейфа в неравновесных условиях.

Практически важным является также случай генерации носителей, однородной по объему слоя (P_0 — начальная концентрация), который реализуется при облучении быстрыми электронами в экспериментах по нестационарной радиационной электропроводности [4]. В том же приближении нетрудно получить в этом случае для тока

$$j_{\text{unif}}(t) = -(eP_0/2L)(\partial/\partial t) \int_0^L dx (L-x)^2 P(x, t). \quad (20)$$

3. Результаты вычислений и их обсуждение

Оценка интегралов в уравнениях (17), (18) в практически важном случае $t \geq t_{\text{eq}_\mu}$ дает простое приближение к достаточно громоздкой зависимости $j(t)$, определяемой этими уравнениями:

$$\begin{aligned} j_\delta^{\text{appr}}(t) &\approx (e\sigma_0 F_0/L)\mu(t) \exp[-t\lambda(t)] \\ &\times (1/2) \operatorname{erfc}[(F_0 M(t, 0) - L)/2\sqrt{D_F^*(t, 0)}]. \end{aligned} \quad (21)$$

Из рис. 2 хорошо видно количественное согласие результатов расчета переходного тока по приближенной формуле (21) (кривая 2) и согласно уравнениям (17), (18) (кривая 1), а также качественное согласие с результатом

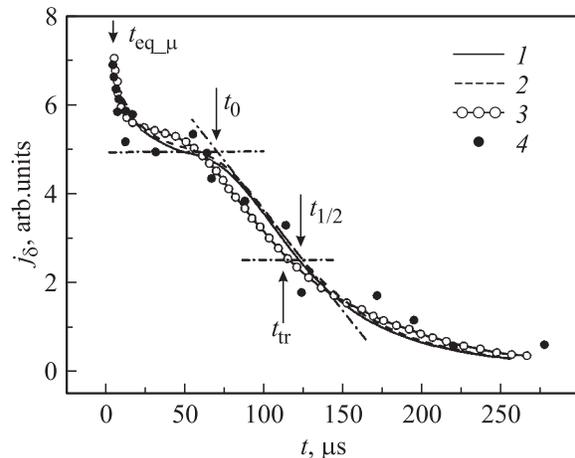


Рис. 2. Временные зависимости переходного тока в условиях время-пролетного эксперимента. 1 — расчет согласно (17), (18), 2 — расчет по приближенной формуле (21), 3 и 4 — результаты соответственно время-пролетного эксперимента и численного моделирования (см. рис. 22 из работы [2]). Штрихпунктирные линии показывают способ определения времени t_0 и $t_{1/2}$. $\sigma/kT = 3.5$, $2\gamma N^{-1/3} = 10$, $T = 312$ К.

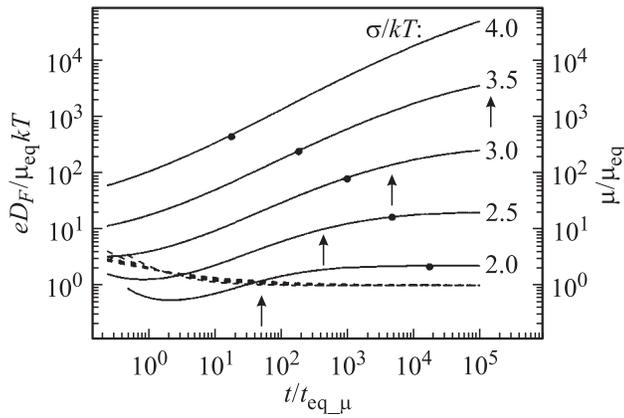


Рис. 3. Временные зависимости коэффициента стимулированной полем диффузии, нормированные на квазиравновесное значение коэффициента обычной диффузии $\mu_{eq}kT/e$, вычисленные согласно (11)–(15) для нескольких значений σ/kT (сплошные линии). Соответствующие зависимости $\mu(t)/\mu_{eq}$ также показаны (штриховые линии). Стрелками показано время релаксации $t_{eq,D}$ (см. (16)). Точки — величины $eD_F(t_{tr})/\mu_{eq}kT$ при $t = t_{tr}$, времена пролета t_{tr} вычислены согласно (19) при $L = 5$ мкм, $F_0 = 2 \cdot 10^5$ В/см, $N = 4.6 \cdot 10^{21}$ см $^{-3}$, $\gamma^{-1} = 0.12$ нм, $T = 295$ К.

эксперимента (кривая 3) и численного моделирования (точки 4). Последние данные взяты из рис. 22 работы [2]. Величиной, определяемой в эксперименте, является дисперсия сигнала переходного тока $W = (t_{1/2} - t_0)/t_{1/2}$, где времена t_0 и $t_{1/2}$ определяются, как показано на рис. 2 [2]. Второе из указанных времен близко к t_{tr} — см. уравнение (19). Из (21) нетрудно получить следующую оценку:

$$W \approx L^{-1} \left[\pi \int_0^{t_{tr}} dt' D_F(t') \right]^{1/2}. \quad (22)$$

Полагая при $t \geq t_{eq,\mu}$, что $t_{tr} \approx L/\mu_{eq}F_0$ и $D_F(t) \approx D_F(t_{tr})$, можно упростить (22):

$$W \approx \sqrt{\pi D_F(t_{tr})/\mu_{eq}F_0 L}. \quad (23)$$

Рис. 3, на котором представлены зависимости от времени безразмерных величин $\mu(t)/\mu_{eq}$ и $f(t) \equiv (e/kT)D_F(t)/\mu_{eq}$ для нескольких значений σ , иллюстрирует то обстоятельство, что в случае $\sigma/kT \geq 2.5$ на длительном интервале времени $t_{eq,\mu} < t < t_{eq,D}$ коэффициент стимулированной полем диффузии продолжает возрастать, несмотря на то что подвижность и, следовательно, измеряемый во время-пролетных экспериментах электрический ток практически остаются постоянными. Поэтому экспериментально определяемая величина $f(t_{1/2}) \approx f(t_{tr})$ (см. рис. 3, точки на кривых) существенно отличается от равновесного значения $f(t \rightarrow \infty)$, если $t_{tr} < t_{eq,D}$. В обратном случае уравнение (23) приводит к известному выражению [2,17] $W \approx \sqrt{\pi D_{F,eq}/\mu_{eq}F_0 L}$, которое предсказывает зависимости от толщины и напряженности поля $W \propto L^{-0.5}$

и $W \propto F_0^{0.5}$ соответственно, поскольку $D_F \propto F_0^2$. Напротив, при уменьшении L и F_0^{-1} дисперсия W перестает зависеть от данных параметров [17]. Например, при $\sigma/kT = 4$ получено $D_F \propto t^{0.6}$ на длительном интервале времени (см. рис. 3) и уравнение (23) приводит к зависимости вида $W \propto (F_0/L)^{0.2}$, которую трудно отличить от $W = \text{const}$ ввиду статистического разброса данных эксперимента или численного моделирования [2]. На рис. 4 расчетные величины $W(L)$ сравниваются с экспериментальными данными [18] для нескольких значений σ/kT . Экспериментальная зависимость $W(L)$ при высоких температурах ($\sigma/kT = 2.6$) достаточно точно следует закону $W \propto L^{-0.5}$. При $\sigma/kT = 3.0$ возрастание

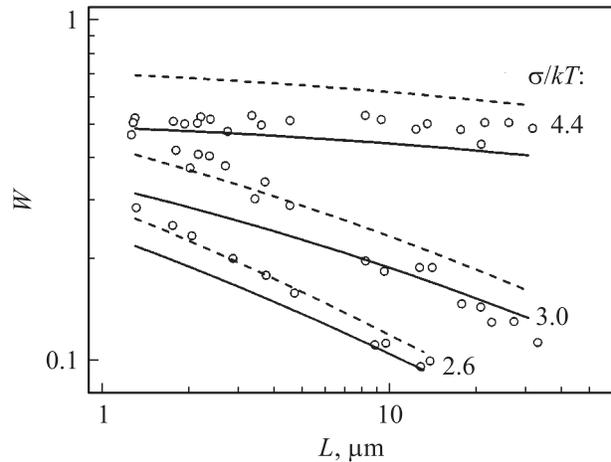


Рис. 4. Зависимость относительной дисперсии сигнала переходного тока W от толщины образца L для нескольких значений σ/kT . $F_0 = 2 \cdot 10^5$ В/см, $N = 4.6 \cdot 10^{21}$ см $^{-3}$, $\gamma^{-1} = 0.15$ нм. Точки — экспериментальные данные [18]. Сплошные и штриховые кривые вычислены согласно (22) и (23) соответственно.

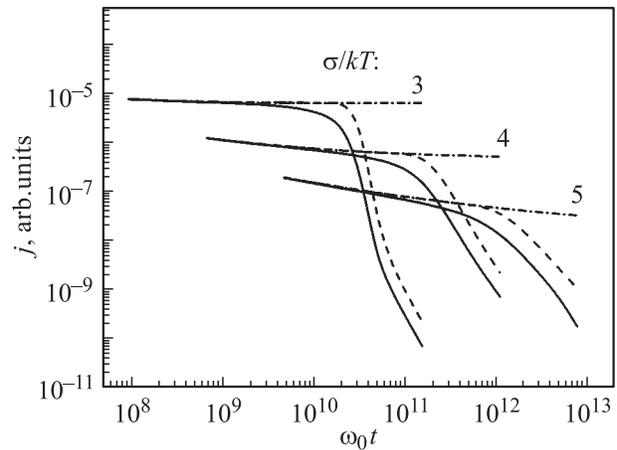


Рис. 5. Временные зависимости переходного тока j для нескольких значений температуры (соответствующие значения σ/kT указаны). Сплошные линии — расчет согласно (20), однородная генерация, штриховые — расчет согласно (18), время-пролетный эксперимент. Штрихпунктирные линии показывают ток в бесконечной среде. $\sigma = 0.09$ эВ, $F_0 = 5 \cdot 10^5$ В/см, $L = 20$ мкм.

$W(L)$ замедляется, если $L < 3$ мкм, а при $\sigma/kT = 4.4$ дисперсия остается практически постоянной во всем исследованном интервале толщин. Результаты вычислений W согласно уравнениям (22) и (23) (см. сплошные и штриховые линии соответственно) находятся в качественном согласии с экспериментальными данными. Как видно, постоянство W нельзя объяснить сильно неравновесным характером транспорта, поскольку $\mu(t) \approx \text{const}$ при $L > 10$ мкм и абсолютная величина W значительно меньше 1. Слабая зависимость W от напряженности поля и толщины в случае достаточно сильного беспорядка приводит к тому, что нормированные кривые $j_\delta(t/t_{tr})/j(t_0)$ совпадают („скейлинг“) [2,17], как это имеет место и в случае дисперсионного транспорта.

На рис. 5 показаны в двойном логарифмическом масштабе временные зависимости переходного тока j , вычисленные согласно уравнениям (18) и (20), т.е. для условий измерений времени пролета и нестационарной радиационной электропроводности соответственно, для нескольких значений температуры. Показаны также переходные токи в бесконечной среде, т.е. фактически зависимости эффективной подвижности от времени [4,10,11]. При низких температурах как до, так и после пролета ток убывает приблизительно по степенному закону, т.е. транспорт становится дисперсионным. Сравнение показывает, что методом радиационной электропроводности можно определять эффективную подвижность, как и время-пролетным методом, но для этого времени измерений должны быть меньше времени пролета не менее чем в 10 раз.

4. Заключение

Показано, что при сильном энергетическом беспорядке на длительном интервале времени $t_{eq,\mu} < t < t_{eq,D}$ как концентрация носителей, так и сигнал переходного тока в условиях время-пролетного эксперимента имеют свойства, характерные как для квазиравновесного (нормального) транспорта (наличие максимума и гауссовского переднего фронта координатных профилей $P(x, t)$, наличие участка постоянства („полочка“) на кривых $j_\delta(t)$), так и сильно неравновесного (дисперсионного) транспорта (негауссовский „хвост“ координатных профилей $P(x, t)$, аномально большая величина и слабая зависимость относительной дисперсии сигнала $j_\delta(t)$ от напряженности поля и толщины образца). Именно время $t_{eq,D}$ (см. уравнение (16)) следует считать временем окончательного установления квазиравновесного режима. Предложенный здесь аналитический подход значительно упрощает анализ влияния параметров, в том числе и σ/kT .

Следует напомнить, что термин „стимулированная полем диффузия“ означает возникновение дисперсии дрейфующего пакета носителей вследствие 1) стохастического разброса времен пребывания носителей на ловушках и 2) слабых отклонений заселенности мелких ловушек

от равновесия. Эти отклонения особенно существенны для более глубоких ЛС, заселенность которых определяет величину D_F . Квазиравновесие для них устанавливается позже, чем для более мелких ЛС, заселенность которых контролирует величину подвижности [19]. Поэтому последняя достигает квазиравновесного значения намного раньше, чем D_F , который намного превышает коэффициент обычной диффузии при $\sigma/kT \geq 3$.

Приведенные выше результаты позволяют лучше понять данные время-пролетных экспериментов для некоторых полимеров. Например, для поливинилкарбазола различные авторы сообщают то о квазиравновесном, то о дисперсионном характере транспорта и делают вывод о применимости то гауссовского, то экспоненциального распределений ЛС [2,13]. В большинстве случаев при толщине слоя ~ 10 мкм следует говорить о неравновесном (но не всегда дисперсионном) транспорте носителей заряда при временах, сравнимых с временем пролета. Это обстоятельство часто игнорируют исходя из наличия „полочки“ на кривой переходного тока, что приводит к ошибкам в оценке параметров материала.

В.Р. Никитенко благодарен фонду им. Александра фон Гумбольдта, ФРГ, за финансовую поддержку (проект RUS/1112513 STP), а также проф. Х. Бэсслеру за полезное обсуждение результатов данной работы.

Список литературы

- [1] М. Поуп, Ч. Свенберг. *Электронные процессы в органических кристаллах*, пер. с англ. под ред. Э.А. Силиньша, Е.Л. Франкевича (М., Мир, 1985).
- [2] H. Bässler. Phys. Status Solidi B, **175**, 15 (1993).
- [3] И.П. Звягин. *Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках* (М., 1984).
- [4] А.П. Тютнев, В.С. Саенко, Е.Д. Пожидаев, Н.С. Костюков. *Диэлектрические свойства полимеров в полях ионизирующих излучений* (М., Наука, 2005).
- [5] S.V. Novikov, D.H. Dunlap, V.M. Kenkre, P.E. Parris, A.V. Vannikov. Phys. Rev. Lett., **81**, 4472 (1998).
- [6] D. Monroe. Phys. Rev. Lett., **54**, 146 (1985).
- [7] S.D. Baranovskii, H. Cordes, F. Hensel, G. Leising. Phys. Rev. B, **62**, 7934 (2000).
- [8] V.I. Arkhipov, E.V. Emelianova, G.J. Adriaenssens. Phys. Rev. B, **64**, 125 125 (2001).
- [9] В.Р. Никитенко. ФТП, **26**, 1438 (1992).
- [10] В.И. Архипов, А.И. Руденко, А.М. Андриеш, М.С. Иову, С.Д. Шутов. *Нестационарные инжекционные токи в неупорядоченных твердых телах* (Кишинев, Штиинца, 1983).
- [11] V.I. Arkhipov, A.I. Rudenko. Phil. Mag. B, **45**, 189 (1982).
- [12] В.И. Архипов, В.Р. Никитенко. ФТП, **23**, 978 (1989).
- [13] В.Р. Никитенко, А.П. Тютнев, В.С. Саенко, Е.Д. Пожидаев. Хим. физика, **23**, 66 (2004).
- [14] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников* (М., Наука, 1979).
- [15] O. Rubel, S.D. Baranovskii, P. Thomas, S. Yamasaki. Phys. Rev. B, **69**, 014 206 (2004).
- [16] V.I. Arkhipov, H. Bässler. Phil. Mag. Lett., **67**, 343 (1993).

- [17] P.M. Borsenberger, L.T. Pautmeier, H. Bässler. Phys. Rev. B, **48**, 3066 (1993).
- [18] P.M. Borsenberger, H. Bässler. J. Appl. Phys., **75**, 967 (1994).
- [19] L. Pautmeier, R. Richert, H. Bässler. Phil. Mag. B, **63**, 587 (1991).

Редактор Л.В. Шаронова

Transient current in thin layers of disordered organic materials under conditions of non-equilibrium transport of charge carriers

*V.R. Nikitenko, A.P. Tyutnev**

Moscow Engineering Physics Institute,
115409 Moscow, Russia

* Moscow Institute of Electronics and Mathematics,
109028 Moscow, Russia

Abstract Theoretical model of non-equilibrium hopping transport of charge carriers in disordered organic materials, which is based on the concept of transport level, is applied to the case of Gaussian energetic distribution of localized states. As limiting cases, the model includes quasi-equilibrium and extremely non-equilibrium (dispersive) regimes of transport at long and short times, respectively. Analytic description of the intermediate regime of moderately weak non-equilibrium transport is proposed. In this regime quasi-equilibrium value of mobility is nearly settled while the coefficient of field-assisted diffusion continues to increase at long times. Results of calculations are in good agreement both with data of time-of-flight experiments for molecularly doped polymers and results of numerical simulations of Gaussian disorder model. Transient currents under conditions of near-surface and spatially uniform generation of charge carriers are compared.