ДИСПЕРСИОННЫЙ ПЕРЕНОС В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

А. В. Плюхин

Институт высоких температур Российской академии наук, 127412, Москва, Россия
(Получена 12.08.1992. Принята к печати 18.11.1992)

В рамках модели диагонального беспорядка рассмотрена задача о дисперсионном переносе неравновесных носителей в неупорядоченных органических полупроводниках. Получены выражения для диффузионного и дрейфового смещения при движении носителей на масштабах, меньших корреляционной длины критической подсетки. Дисперсионные параметры выражаются через безразмерный параметр степени беспорядка и фрактальную размерность перколяционного кластера. Найденные соотношения использованы для описания кинетики близнецовой рекомбинации и переходных токов в тонких образцах.

1. Известно, что андерсоновская модель беспорядка является неплохим приближением при описании переходных прыжковых процессов в неупорядоченных органических полупроводниках типа антрацена [1]. Особенности формирования электронного спектра этих систем таковы, что незначительные флуктуации межмолекулярных расстояний вносят существенно меньший вклад в изменение темпов переходов, чем обусловленный этими флуктуациями разброс энергий электронных состояний. При низких температурах, когда эффективная ширина ε_0 распределения энергий локализованных состояний значительно превышает kT, диагональный беспорядок приводит к дисперсионному переносу, характеристики которого исследовались численными методами [1, 2].

В настоящей работе мы рассмотрим дисперсионный транспорт неравновесных носителей в системе с диагональным беспорядком. Пусть локальные центры (молекулы) образуют регулярную решетку с периодом a, а разброс энергий локализованных состояний описывается функцией распределения $\varphi(\varepsilon)$. Будем считать, что перекрытие волновых функций локализованных состояний достаточно мало, так что даже при малых значениях параметра $\alpha = kT/\varepsilon_0$ можно ограничиться учетом прыжков между ближайшими центрами. Вероятность перехода между состояниями n и m имеет вид

$$W_{nm} = W_0 \exp\left[-\frac{(\varepsilon_m - \varepsilon_n)\,\Theta\,(\varepsilon_m - \varepsilon_n)}{kT}\right],$$

где $W_0 = W_{00} \exp(-2\gamma a)$, γ — обратный радиус локализации состояний, $\Theta(x)$ — ступенчатая функция, а частотный множитель W_{00}, слабо зависящий от энергий центров ε_n и ε_m, можно для простоты считать постоянным. Рассмотрим случай импульсного возбуждения носителей заряда в системе. Переходы носителей между центрами приводят к уменьшению их средней энергии. В рассматриваемой модели с переходами между ближайшими соседями уход носителей с некоторых центров (ловушек) возможен лишь за счет термоактивированных прыжков, так как ближайшие соседи ловушек отвечают состояниям с большими энергиями. Поэтому релаксация при конечных температурах происходит в два этапа. Сначала быстро, за время порядка W_0^{-1}, носители захватываются на ловушки. Дальнейшую релаксацию, связанную с термоактивированным освобождением носителей, удобно рассматривать в рамках перколяционной задачи узлов.

При некотором заданном значении ε будем называть «черным» произвольный узел с энергией $\varepsilon' < \varepsilon$. Два черных узла, являющихся ближайшими соседями, назовем связанными. Доля черных узлов

$$\Phi(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\varepsilon} d\varepsilon' \varphi(\varepsilon')$$

возрастает с ростом ε и при некотором $\varepsilon = \varepsilon_c$ достигает критического значения $\Phi(\varepsilon_c)$, когда появляется бесконечный кластер связанных черных узлов. Для рассматриваемой системы энергия ε_c является уровнем протекания, определяющим проводимость на постоянном токе. Включение в бесконечный кластер узлов с энергиями, превышающими ε_c не более чем на kT, приводит к быстрому росту плотности кластера без существенного увеличения энергии активации. Соответствующий бесконечный кластер, называемый критической подсеткой [3], характеризуется корреляционной длиной

$$L_0 \approx a \left(\frac{\varepsilon_0}{kT}\right)^{-\nu}$$

(ν — критический индекс радиуса корреляции) и определяет перенос на масштабах, бо́льших L_0.

Для глубоких ловушек релаксационный переход на более глубокий центр связан с пространственным переносом на расстояния, превышающие L_0 и, следовательно, осуществляется по узлам критической подсетки. Поэтому для описания заключительного этапа релаксации можно использовать макроскопические уравнения типа тех, что используются в модели многократного захвата [4]. Роль порога подвижности при этом играет уровень протекания ε_c. Такой подход использовался в [5], где получены асимптотические выражения для переходных токов. Вместе с тем существует класс задач, предполагающих описание переходных процессов на масштабах, меньших L_0. В частности, в задаче о близнецовой рекомбинации таким масштабом является начальное разделение электронно-дырочной пары (длина термализации), а для экспериментов по определению времени пролета — толщина образца. Далее мы рассмотрим дисперсионный перенос на масштабах

$$a \ll r \lesssim L_0. \tag{1}$$

2. Пусть в момент времени $t = 0$ носитель захвачен на глубокую ловушку. Рассмотрим пространственную область с линейным размером r, содержащую исходную ловушку. Будем увеличивать верхнюю границу энергий черных узлов до тех пор, пока не появится первый кластер, обеспечивающий протекание через r-область. Обозначим через $\varepsilon_c(r)$ верхнюю границу такого кластера, а сам кластер будем называть соединяющим (СК). Очевидно, что СК является оптимальным для переноса на масштабе r.

Предположим сначала, что СК содержит исходную ловушку. Тогда носитель уходит из r-области за время порядка

$$\tau = W_0^{-1} \exp\left[\frac{\varepsilon_c(r) - \varepsilon}{kT}\right],$$

где ε — энергия самого глубокого узла СК в r-области. Корреляционная длина, соответствующая верхней границе $\varepsilon_c(r)$, не меньше r. Поэтому число узлов СК в r-области порядка $(r/a)^{d_f}$, где фрактальная размерность d_f выражается через критические индексы мощности бесконечного кластера (β) и корреляционной длины (ν), а также размерность системы d: $d_f = d - \beta/\nu$ [6]. Если все узлы СК в r-области лежат выше уровня

$$\varepsilon_c(r, t) = \varepsilon_c(r) - kT \ln W_0 t,$$

то носитель к моменту t в среднем успевает выйти за ее пределы. Соответствующая вероятность выхода равна

$$q(r, t) = \exp\left\{-\left(\frac{r}{a}\right)^{d_f} = \frac{\Phi\,[\varepsilon_c(r, t)]}{\Phi\,[\varepsilon_c(r)]}\right\} \tag{2}$$

с точностью до множителя порядка единицы в показателе экспоненты.

В отличие от ε_c уровень протекания на масштабе r является случайной величиной с распределением, имеющим вид пика, форму которого с хорошей точностью можно считать гауссовой. Центр пика отстоит от ε_c на величину порядка

$$\delta\varepsilon(r) = \varepsilon_0 (r/a)^{-1/\nu}, \tag{3}$$

а его ширина также порядка $\delta\varepsilon(r)$ [6]. Наряду со случайным разбросом нижней границы СК в r-области флуктуации величины $\varepsilon_c(r)$ также вносят вклад в дисперсию. Пренебрегая последним и полагая верхнюю границу СК постоянной и равной ε_c, для среднеквадратичного смещения

$$\langle r^2(t)\rangle = -\int_0^\infty dr r^2 \frac{dq(r, t)}{dr} \tag{4}$$

получаем

$$\langle r^2(t)\rangle = \frac{2}{d_f}\Gamma\left(\frac{2}{d_f}\right)\left\{\frac{\Phi(\varepsilon_c)}{\Phi\,[\varepsilon_c(t)]}\right\}^{2/d_f} a^2, \tag{5}$$

где $\varepsilon_c(t) = \varepsilon_c - kT \ln W_0 t$, а $\Gamma(x)$ — гамма-функция.

Как видно из выражений (2)—(4), пренебрежение смещением порога (3) при расчете уширения пакета носителей оправдано при выполнении условия

$$\varepsilon_0 \left[\frac{r(t)}{a}\right]^{-1/\nu} \frac{d}{d\varepsilon_c} \ln \frac{\Phi\,[\varepsilon_c(t)]}{\Phi(\varepsilon_c)} \ll 1, \tag{6}$$

где $r(t) \approx \langle r^2(t)\rangle^{1/2}$. Это условие отвечает малости относительного числа узлов в слое шириной $\delta\varepsilon\,[r(t)]$ вблизи уровня $\varepsilon_c(t)$ по сравнению с числом узлов, лежащих ниже $\varepsilon_c(r, t)$. Соотношение (6) приводит к ограничению на функциональный вид плотности состояний:

$$\varphi(\varepsilon)\,\varepsilon_0 \ll \Phi^{1-1/\nu d_f}(\varepsilon). \tag{7}$$

Ясно, например, что распределение в виде плато

$$\varphi(\varepsilon) = \begin{cases} 1/\varepsilon_0, & |\varepsilon - \varepsilon_1| < \varepsilon_0/2, \\ 0, & |\varepsilon - \varepsilon_1| > \varepsilon_0/2 \end{cases}$$

условию (7) не удовлетворяет. В то же время для глубоких состояний хвоста гауссового распределения

$$\varphi(\varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon_0 \sqrt{\pi}} \exp\left[-\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_1}{\varepsilon_0}\right)^2\right]$$

условие (7) выполняется. Соответственно из (5) находим

$$\langle r^2(t)\rangle \sim (W_0 t)^{2\xi/d_f}. \tag{8}$$

Параметр

$$\xi = 2\beta\alpha + \alpha^2 \ln W_0 t, \tag{9}$$

где $\beta = (\varepsilon_1 - \varepsilon_c)/\varepsilon_0$ и $\alpha = kT/\varepsilon_0$, меньше единицы и слабо зависит от времени.

Отметим, что для экспоненциально спадающего хвоста плотности состояний вероятность $q(r, t)$ [выражение (2)] не зависит явно от $\varepsilon_c(r)$, и интегрирование в (4) можно провести точно. В этом случае для $\langle r^2(t)\rangle$ мы опять приходим к выражению (5), из которого следует зависимость (8) с $\xi = \alpha$.

3. До сих пор считалось, что СК содержит исходную ловушку. Покажем теперь, что это предположение несущественно. Пусть исходная ловушка не принадлежит СК, так что кластер размера, большего r, впервые поглощающий ловушку, является более плотным, чем СК, характеризуется корреляционной длиной $L < r$ и, следовательно, является беконечным. Поскольку характерный размер «пор» бесконечного кластера порядка его корреляционной длины, сместившись от исходной ловушки на расстояние не больше L, носитель «находит» узел кластера, более редкого, чем исходный (с большей корреляционной длиной и меньшей верхней границей), по которому и происходит дальнейшее движение до тех пор, пока носитель не перейдет на еще более редкий кластер и т. д. Конечной стадией является выход носителя за пределы r-области по узлам СК.

Характерное время $t(\varepsilon_i)$ движения носителя по кластеру с верхней границей ε_i и корреляционной длиной

$$L(\varepsilon_i) \approx a \left(\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_c}{\varepsilon_0}\right)^{-\nu}$$

до захвата на более редкий кластер определяется, согласно (5), из соотношения

$$L(\varepsilon_i) \approx \left\{\frac{\Phi(\varepsilon_i)}{\Phi[\varepsilon_i(t)]}\right\}^{1/d_f} a,$$

неявно задающего функцию $t(\varepsilon_i)$. Нетрудно убедиться что для плотности состояний гауссового и экспоненциального вида функция $t(\varepsilon_i)$ является убывающей. Хотя более редкий кластер имеет меньшую верхнюю границу, носитель проходит по нему до захвата больший путь (порядка корреляционной длины), а значит, встречает и более глубокую ловушку. Поэтому время выхода носителя из r-области определяется конечной стадией — движением по СК, и полученные выше результаты остаются в силе.

4. Рассмотрим теперь случай, когда к системе приложено электрическое поле E, достаточно слабое, чтобы на масштабах (1) можно было пренебречь изменением путей протекания:

$$eEr/kT \ll 1.$$

Для вероятности выхода за пределы r-области к моменту t в направлении, составляющем угол θ с направлением поля, можно записать

$$q(r, t, \theta) = q\,[r, t\exp(eEr\cos\theta/kT)],$$

так как время выхода в данном направлении изменяется приблизительно в $\exp(eEr\cos\theta/kT)$ раз. Раскладывая по полю выражение для среднего смещения в направлении, соответствующем θ,

$$R(t, \theta) = -\int\limits_0^\infty drr\,\frac{dq(r, t, \theta)}{dr}$$

и усредняя по углам, получаем

$$\langle R(t)\rangle = \frac{1}{2}\int\limits_0^\pi d\theta\sin\theta\cos\theta R(t, \theta) \approx \frac{1}{6}\frac{eEt}{kT}\frac{d}{dt}\langle r^2(t)\rangle, \tag{10}$$

где $\langle r^2(t)\rangle$ выражается формулой (5). Выражение (10) можно записать в более привычном виде:

$$\langle R(t)\rangle = \mu(t)\,Et,$$

где зависящая от времени подвижность $\mu(t)$ связана с зависящим от времени коэффициентом диффузии

$$D(t) = \frac{1}{6}\frac{d}{dt}\langle r^2(t)\rangle$$

соотношением Эйнштейна $\mu(t) = eD(t)/kT$.

5. Полученные соотношения могут быть использованы для описания переходных токов через тонкие образцы. В случае объемной генерации на малых временах, когда еще можно пренебречь выходом носителей за пределы образца, ток пропорционален производной от дипольного момента

$$j(t) \sim \frac{d}{dt}\langle R(t)\rangle \sim (W_0t)^{-(1-2\xi/d_f)}. \tag{11}$$

В слабых полях в силу имеющего место неравенства

$$\frac{\langle R(t)\rangle}{\langle r^2(t)\rangle^{1/2}} \sim \frac{eE\langle r^2(t)\rangle^{1/2}}{kT} \ll 1$$

диффузионное расплывание пакета носителей значительно превышает дрейфовое смещение. Поэтому, если генерация носителей осуществляется в узком слое вблизи поверхности образца, а ближайший контакт является блокирующим, вместо (11) имеем

$$j(t) \sim \frac{d}{dt}\langle r^2(t)\rangle^{1/2} \sim (W_0t)^{-(1-\zeta_f)}, \tag{12}$$

где $\zeta_i = \xi / d_f < 1$. Ток в этом случае является в основном диффузионным и слабо зависит от E. Выражение (12) справедливо при $t < t_t$, где время пролета t_t определяется из равенства $\langle r^2 (t) \rangle^{1/2}$ толщине образца l. Отметим, что в условиях применимости настоящего анализа (при малых α и $l < L_0$) t_t для гауссовой плотности состояний много меньше времени $t_1 = W_0^{-1} \exp(-\beta/\alpha + 1/2\alpha^2)$, за которое происходит переход к нормальному (гауссовому) переносу [5].

При $t > t_t$ концентрацию носителей в пределах образца можно считать однородной, и ток определяется скоростью изменения числа носителей, еще оставшихся в образце,

$$j(t) \sim \frac{d}{dt} [1 - q(l, t)] \sim (W_0 t)^{-(1+\zeta_j)}, \tag{13}$$

где $\zeta_j = d_f \zeta_i = \xi$. Как видим, дисперсионные параметры ζ_i и ζ_j в данной модели не равны.

Аналогично может быть рассмотрена задача о кинетике близнецовой рекомбинации (т. е. рекомбинации электрона и дырки, рожденных в одном акте фотогенерации). Если кулоновское поле на большей части движения электрона до сближения с дыркой можно считать слабым (в указанном выше смысле), то для вероятности выживания пары к моменту t можно записать

$$f(r_0, t) = 1 - q(r_0, t), \tag{14}$$

где r_0 — начальное пространственное разделение пары. Вероятность излучательной рекомбинации и интенсивность люминесценции $I(t)$ пропорциональны df/dt. Соответственно на больших временах

$$I(t) \sim (W_0 t)^{-(1+\xi)}$$

при условии, что последний рекомбинационный переход является достаточно быстрым по сравнению с временем, необходимым для сближения пары. Как следует из (14) и (2), характерный для близнецовой рекомбинации максимум функции df/dt достигается в момент времени

$$t_m = W_0^{-1} \exp[\alpha^{-1} b(r_0, \alpha)],$$

где

$$b(r_o, \alpha) = \ln \left[A \left(\frac{r_0}{a} \right)^{d_f} \frac{\alpha}{\alpha + 1} \right]$$

для экспоненциальной плотности состояний и

$$b(r_0, \alpha) \approx \ln^{1/2} \left[B \left(\frac{r_0}{a} \right)^{d_f} \alpha \right] - \beta$$

для гауссовой (A и B — постоянные порядка единицы). Отметим слабую зависимость положения максимума от r_0 в последнем случае. Эти формулы могут быть использованы для оценки значения длины термализации r_0 по измеренному в эксперименте положению максимума функции $I(t)$.

Автор признателен И. П. Звягину за внимание к работе и полезные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] H. Bässler. Phys. St. Sol. (b), 107, 9 (1981).
[2] B. Ries, G. Schönherr, H. Bässler, M. Silver. Phil. Mag. B, **49**, 259 (1984).
[3] Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос. Электронные свойства легированных полупроводников, 416. М. (1979).
[4] И. П. Звягин. Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках, 192. М. (1984).
[5] И. П. Звягин, А. В. Плюхин. Вестн. МГУ. Сер. 3, Физика, астрономия, **31**, вып. 3, 84 (1990).
[6] D. Stauffer. Phys. Reports, **54**, 1 (1979); Introduction to Percolation Theory, 121. London (1985).

Редактор Л. В. Шаронова