

УДК 539.2.541.1

© 1991

ВЛИЯНИЕ ТУННЕЛИРОВАНИЯ НА ОБРАЗОВАНИЕ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ПОЛИМЕРНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ ПРИ НАЛИЧИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

М. А. Заболотный, А. Г. Загородний, Н. П. Боролина

Исследовано разделение электронно-дырочной пары в полимерных полупроводниках в процессе диффузионно-дрейфового движения по внешнему электрическому полю при учете туннелирования носителей заряда в зону транспорта.

При исследовании эффективности фотогенерации носителей заряда в системе ПВК—ТНФ [1] было установлено, что эффективность фотогенерации электронов и дырок сильно зависит от напряженности электрического поля. Был сделан вывод [1], что генерация заряда осуществляется в две стадии. Первая из них состоит в переводе электрона из основного состояния в связанное возбужденное, что приводит к образованию связанной электронно-дырочной пары. Затем происходит автоионизация с переходом носителя заряда в проводящую часть спектра или же первоначально возбужденное состояние инактивируется с образованием исходного основного состояния. Чтобы имела место электропроводимость, эта электронно-дырочная пара должна диссоциировать таким образом, чтобы носитель оказался в зоне транспорта [2, 3].

При теоретическом описании диссоциации электронно-дырочной пары обычно используется модель Онзагера [4, 5] или ее модификация [6, 7]. При этом были получены качественно согласующиеся с экспериментальными данными зависимости эффективности фотогенерации, квантового выхода фотогенерации η от напряженности внешнего электрического поля E , температуры T образца. При допущении большой величины E был предложен [8, 9] одномерный вариант модели Онзагера, объясняющий [6] временные и концентрационные зависимости η . Невьясненной оставалась только природа эффективной температуры, установленная экспериментально (рис. 1) [10].

Для получения объяснения природы T_0 было предположено, что разделение электронно-дырочной пары возможно не только за счет диффузионно-дрейфового движения, но и за счет туннельного преодоления энергетического барьера. Схему происходящих процессов иллюстрирует рис. 2. Предполагается, что разделение электронно-дырочной пары оканчивается в тот момент, когда энергия подвижной частицы достигнет значения W , соответствующего границе зоны транспорта. При этом электрон и дырка оказываются разделенными расстоянием

$$R_{\eta} = \frac{W + \sqrt{W^2 - q^3 E / \pi \epsilon \epsilon_0}}{2qE} \quad (1)$$

Такое же значение энергии подвижной частицы будет и при разделении электронно-дырочной пары на расстояние

$$R_T = \frac{W - \sqrt{W^2 - q^3 E / \pi \epsilon \epsilon_0}}{2qE} \quad (2)$$

Однако в этом случае поступление носителя в зону транспорта препятствует энергетический барьер (рис. 2) шириной $1/qE\sqrt{W^2 - q^3E/\pi\epsilon\epsilon_0}$, достигающий высоты $(W - 2R_k qE)$, где $R_k = \sqrt{q/4\pi\epsilon\epsilon_0 E}$. Преодоление этого барьера возможно за счет диффузионно-дрейфового движения или туннельного перехода.

Уравнение для функции распределения f , которое описывает процесс разделения электронно-дырочной пары при сделанных предположениях в одномерном случае, имеет следующий вид:

$$\frac{\partial f(r, t)}{\partial t} = D \frac{\partial}{\partial r} \left[\exp\left(-\frac{u(r)}{kT}\right) \frac{\partial}{\partial r} \left(f \exp\left(\frac{u(r)}{kT}\right) \right) \right] - \nu D_0 [\alpha_1 f(R_T, t) - \alpha_2 f(R_\eta, t)] \delta(r - R_T). \quad (3)$$

Здесь k — постоянная Больцмана; r — расстояние между дыркой и электроном; D — коэффициент диффузии; ν — частота попыток туннелирования; α_1, α_2 — радиусы локализации подвижной частицы в окрестности

точек R_T, R_η соответственно; D_0 — коэффициент прозрачности барьера,

$$u(r) = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} - qEr, \quad (4)$$

q — заряд частицы; ϵ, ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость среды. При выводе уравнения (3) использовалось соотношение Эйнштейна между подвижностью и коэффициентом диффузии.

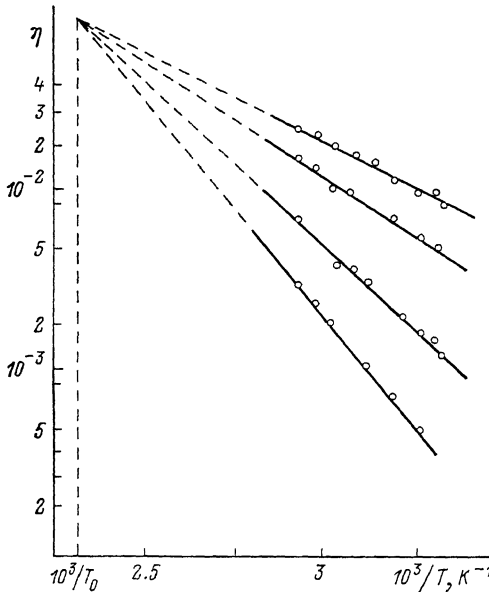


Рис. 1. Экспериментально установленная зависимость квантового выхода фотогенерации η от температуры образца.

В качестве начального условия использовалось

$$f|_{t=0} = \delta(r - R_\pi), \quad (5)$$

что соответствовало наличию частицы в начальный момент времени в точке $r = R_\pi$ (в точке $r = 0$ находилась неподвижная частица).

В качестве граничных условий использованы

$$f|_{r=0} = 0, \quad (6)$$

$$D \exp\left(-\frac{u(R_\eta)}{kT}\right) \frac{\partial}{\partial r} \left(f \exp\left(\frac{u(r)}{kT}\right) \right) \Big|_{r=R_\eta} - \nu D_0 [\alpha_1 f(R_T, t) - \alpha_2 f(R_\eta, t)] = -\hbar f(R_\eta, t). \quad (7)$$

Условие (6) описывает наличие центра рекомбинации пары в точке $r = 0$, а соотношение (7) описывает процесс выхода носителей заряда за границы области рассмотрения, т. е. переход в зону транспорта. Используемый в (7) параметр \hbar характеризует вероятность этого процесса [11].

В случае небольших высот потенциального барьера (т. е. при $W \sim \sim 2R_k qE$) форму барьера можно считать параболической и представимой уравнением

$$u(r) = -2R_k qE - \frac{\hbar_0}{2} (r - R_k)^2, \quad (8)$$

где

$$k_0 = q^3 / 2\pi\epsilon\epsilon_0 R_k^3. \quad (9)$$

Коэффициент прозрачности для барьера такой формы известен [12] и может быть представлен следующим образом:

$$D_0 = \exp \left[-\frac{2\pi}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{k_0}} R_k q E \left(\sqrt{\frac{R_T}{R_k}} - \sqrt{\frac{R_k}{R_T}} \right)^2 \right], \quad (10)$$

где \hbar — постоянная Планка, m — масса туннелирующей частицы.

На основании решения сформулированной задачи в стационарном случае было получено следующее выражение для квантового выхода фотогенерации:

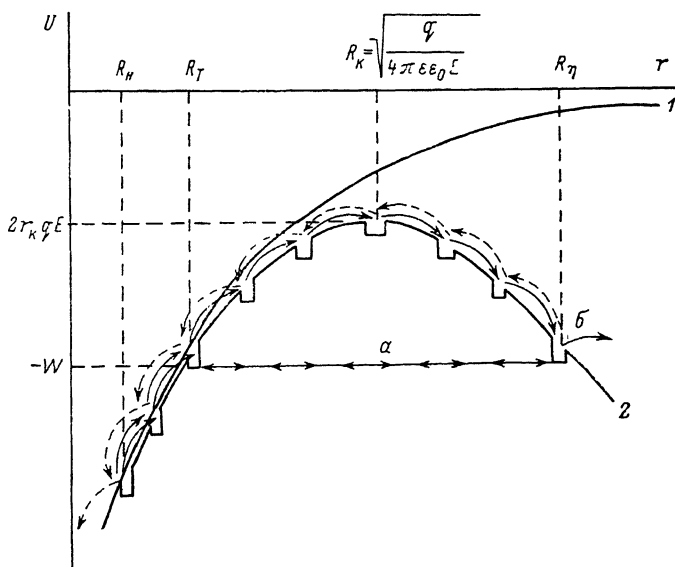


Рис. 2. Модель разделения электронно-дырочной пары: $-q^2/4\pi\epsilon\epsilon_0 r$ (кривая 1), $-q^2/4\pi\epsilon\epsilon_0 r - qEr$ (кривая 2).

α — канал туннельного перехода, β — в зону транспорта.

$$\eta = \frac{\hbar \int_0^{R_n} \exp\left(\frac{u(r)}{kT}\right) dr}{\hbar \int_0^{R_\eta} \exp\left(\frac{u(r)}{kT}\right) dr + D \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) - B \nu D_0 \int_{R_T}^{R_\eta} \exp\left(\frac{u(r)}{kT}\right) dr}, \quad (11)$$

где

$$B = \frac{D \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) (\alpha_1 - \alpha_2) + \alpha_1 \hbar \int_{R_T}^{R_\eta} \exp\left(\frac{u(r)}{kT}\right) dr}{D \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) + \nu D_0 \alpha_1 \int_{R_T}^{R_\eta} \exp\left(\frac{u(r)}{kT}\right) dr}.$$

Аналитический анализ представления (11) затруднителен, поэтому проиллюстрируем вытекающие из него особенности квантового выхода с помощью графиков (рис. 3—5).

На основании рис. 3 можно сделать вывод, что экстраполяции зависимостей $\lg \eta$ ($1/T$) из области 250—400 К в область высоких температур

пересекаются в температурном интервале шириной ~ 100 К, включающем в себя $T=600$ К, т. е. качественно объясняют экспериментальные результаты [10]. Такой ход зависимостей $\lg \eta (1/T)$ при различных E объясняется тем, что с изменением E изменяется не только величина потенциального барьера, который заряженные частицы могут преодолеть за счет диффузионно-дрейфового движения, но и за счет воз-

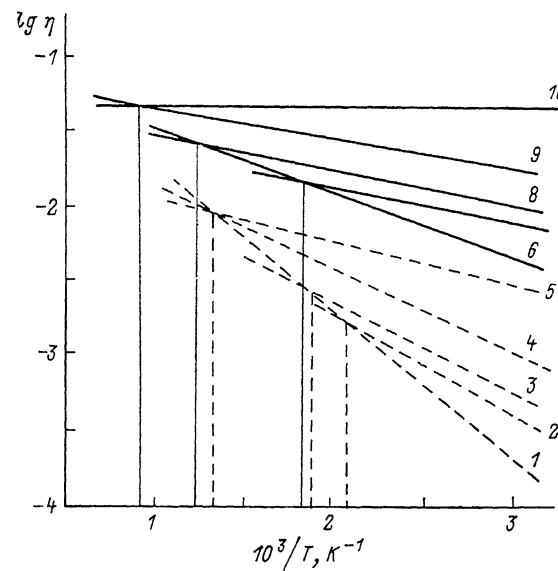


Рис. 3. Зависимость $\lg \eta$ от обратной температуры, вытекающая из формулы (11).

$D=10^{-10}$ м²/с, $\nu=10^{13}$ м, $\alpha_1=10^{-10}$ м, $\alpha_2=0$, $h=10^2$ м/с. $R_n=13 \cdot 10^{-10}$ (1-5) и $17 \cdot 10^{-10}$ м (6-10) при различной напряженности электрического поля (В/м): $E=4.0 \cdot 10^7$ (1, 6), $4.5 \cdot 10^7$ (2, 7), $4.9 \cdot 10^7$ (3, 8), $5.6 \cdot 10^7$ (4, 9), $6.4 \cdot 10^7$ (5, 10).

можности туннельного разделения частиц. Отметим, что вероятность туннелирования изменяется с E не только за счет изменения высоты потенциального барьера, но и его ширины. Таким образом, при увеличении напряженности доля частиц, преодолевшая потенциальный барьер

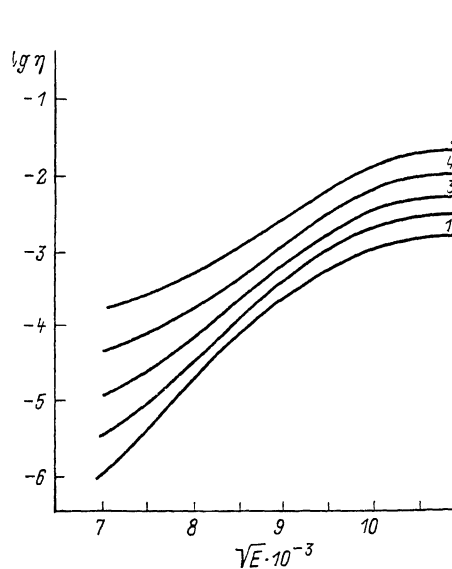


Рис. 4. Зависимость $\lg \eta$ от \sqrt{E} для различных температур при $D=10^{-10}$ м²/с, $\nu=10^{13}$ с⁻¹, $h=10^2$ м/с, $\alpha_1=10^{-10}$ м, $\alpha_2=0$. T , К: 1 — 250, 2 — 285, 3 — 330, 4 — 400, 5 — 500.

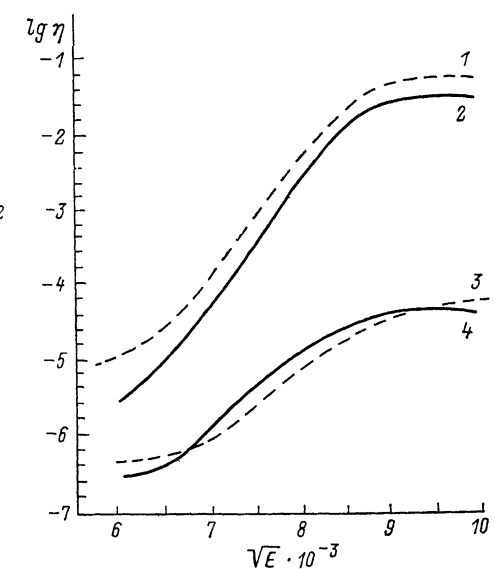


Рис. 5. Зависимость $\lg \eta$ от \sqrt{E} при $D=10^{-10}$ м²/с, $\alpha_1=10^{-10}$ м, $\alpha_2=0$, $\nu=10^{13}$ с⁻¹. h (м/с), T (К): 1 — 10^{-6} , 300; 2 — 10^{-6} , 400; 3 — 10^2 , 330; 4 — 10^2 , 400.

за счет туннелирования, растет быстрее, чем доля частиц, ушедшая за счет диффузионно-дрейфового процесса. Это при учете того, что вероятность туннелирования не зависит от температуры, и приводит к описанным зависимостям.

Отличительной особенностью предложенной модели является следующее из нее уменьшение скорости роста или даже наличие спада η при увеличении E в области высоких полей по сравнению с традиционной [2]

или модифицированной [7] моделью Онзагера. Эти следствия иллюстрируют рис. 4, 5. Такая особенность поведения квантового выхода объясняется тем, что добавочное поступление за счет туннелирования частиц в точку R_η приводит к тому, что увеличивается скорость диффузионного оттока носителей заряда. Одновременно уменьшается число носителей тока, попадающих в точку R_η за счет их диффузионно-дрейфового движения, что тоже приводит к увеличению оттока частиц из-за диффузии. Так как прозрачность барьера быстро увеличивается с ростом E , то при значительных E эти процессы становятся заметными. Величина отклонений от следствий модели Онзагера определяется в основном характеристиками туннельного процесса α_1 , α_2 , ν , а также R_n и W . Полученное в рамках предложенной модели замедление увеличения η при росте E экспериментально подтверждается [13].

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Melz P. // J. Chem. Phys. 1972. V. 57. N 4. P. 1694—1699.
- [2] Lakatos A. I., Mort J. // Phys. Rev. Lett. 1968. V. 21. N 20. P. 1444—1446.
- [3] Ванников А. В., Матвеев В. К., Сичкарь В. П., Тютнев А. П. Радиационные эффекты в полимерах. Электрические свойства. М.: Наука, 1982. С. 248.
- [4] Гиллет Дж. Фотофизика и фотохимия полимеров. М.: Мир, 1988. С. 436.
- [5] Поуп М., Свенберг Ч. Электронные процессы в органических кристаллах. Ч. 2. М.: Мир, 1985. С. 462.
- [6] Заболотный М. А., Загородный А. Г., Кувшинский Н. Г., Якименко И. П. // Препринт ИТФ-89-36Р. Киев, 1989. С. 16.
- [7] Смирнов В. И., Александрова Е. Л., Черкасов Ю. А. и др. // Сб. «Фундаментальные основы оптической памяти и среды». Киев: Вища школа, 1987. В. 18. С. 5—15.
- [8] Seiferheld U., Ries B., Bassler H. // J. Phys. C. Solid State Phys. 1983. V. 16. N 26. P. 5189—5201.
- [9] Siddigui A. // J. Phys. C. Solid State Phys. 1984. V. 17. N 4. P. 683—698.
- [10] Комко В. М., Кувшинский Н. Г., Находкин Н. Г., Павлов В. А. // Укр. физ. журн. 1985. Т. 30. № 3. С. 441—447.
- [11] Usenko A. S., Zagorodny A. G. // Mol. Phys. 1987. V. 61. N 5. P. 1213—1246.
- [12] Гольданский В. И., Трахмейберг Л. И., Флеров В. Н. Туннельные явления в химической физике. М.: Наука, 1986. С. 294.
- [13] Кувшинский Н. Г., Находкин Н. Г., Давиденко Н. А., Белоножко А. М., Мысык Д. Д. // УФЖ. 1989. Т. 34. № 7. С. 1100—1103.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко
Институт теоретической физики
АН УССР
Киев

Поступило в Редакцию
14 февраля 1991 г.