

01.1;13.1

Моделирование подвижности носителей заряда в зависимости от морфологии органического слоя, содержащего кристаллиты

© В.Р. Никитенко, Я.В. Бурдаков, А.Ю. Саунина

Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“, Москва, Россия
E-mail: ayus03@mail.ru

Поступило в Редакцию 28 сентября 2022 г.

В окончательной редакции 6 ноября 2022 г.

Принято к публикации 20 ноября 2022 г.

Проведено моделирование подвижности носителей заряда методом Монте-Карло в полимерном слое толщиной порядка 100 nm, содержащем как наноразмерные кристаллиты, так и неупорядоченные (аморфные) области. Подвижность имеет максимум при определенной энергетической глубине кристаллитов. Полученные результаты позволяют оценить параметры структуры, при которых подвижность в слое данного материала максимальна.

Ключевые слова: неупорядоченные полимеры, морфология тонких полимерных слоев.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.03.54456.19377

Органические, в частности полимерные, полупроводники привлекают большое внимание исследователей в связи с применением в таких электронных устройствах, как светоизлучающие диоды, фотовольтаические элементы, полевые транзисторы и т.д. Транспорт заряда, характеризующийся в первую очередь подвижностью, является одним из ключевых физических процессов, лежащих в основе работы электронных устройств. Активный полупроводниковый слой в таких устройствах, как правило, представляет собой тонкую (около 100 nm) пленку, которая может иметь особенности морфологии помимо пространственно усредненных характеристик беспорядка, таких как энергетическое распределение прыжковых центров. В частности, в зависимости от условий изготовления пленка может содержать аморфные, поликристаллические или кристаллические агрегированные фазы. В неупорядоченном полимере макромолекулы ориентированы довольно хаотично (аморфная фаза), но могут быть относительно упорядочены, образуя агрегированные наноразмерные области с уменьшенным энергетическим беспорядком, которые далее будем называть кристаллитами. Информация о влиянии морфологии органических полупроводников на подвижность носителей заряда противоречива. Для полукристаллических полимеров, таких как поли(3-гексилтиофен) (P3HT), увеличение перекрытия волновых функций из-за более плотной упаковки молекул в кристаллической агрегированной фазе в сравнении с аморфной фазой приводит к возрастанию подвижности в кристаллитах по сравнению с подвижностью аморфной фазы [1,2]. Границы зерен в поликристаллических материалах, которые могут действовать как ловушки или барьеры в зависимости от положения их средней энергии относительно энергии кристаллических доменов, напротив, препятствуют переносу заряда [2,3]. С другой стороны, сообщалось, что для π -сопряженных низкомолекулярных соединений, та-

ких как периленбисимида, наличие кристаллитов может как снижать, так и увеличивать подвижность носителей заряда по сравнению с таковой в аморфной пленке в зависимости от структуры молекул [4].

Цель настоящей работы состоит в моделировании подвижности заряда в тонких двухфазных органических слоях методом Монте-Карло (МК) в зависимости от морфологии слоя и температуры. В рамках модели материал строится из точечных прыжковых центров, которые образуют простую кубическую решетку, как и в работе [5]. Некоторая часть узлов V относится к кристаллитной фазе. Алгоритм генерации двухфазной структуры имитирует естественный процесс роста кристаллитов из аморфной фазы. „Зародыши“ кристаллитов в отличие от работы [5] случайно распределены в пространстве, так же как и размеры кристаллитов (среднее значение $\langle l \rangle$). Кристаллиты, имеющие форму параллелепипедов, разделены состояниями аморфной фазы (рис. 1), минимальное расстояние между кристаллитами a (постоянная решетки). Энергетическое распределение узлов кубической решетки (из которых составлены как кристаллиты, так и аморфная фаза) является суммой двух гауссовых распределений в соответствии с моделью гауссова беспорядка [6]:

$$g(E) = a^{-3} \left[\frac{1-V}{\sqrt{2\pi\sigma_1^2}} \exp\left(-\frac{E^2}{2\sigma_1^2}\right) + \frac{V}{\sqrt{2\pi\sigma_2^2}} \exp\left(-\frac{(E-E_t)^2}{2\sigma_2^2}\right) \right]. \quad (1)$$

Верхний и нижний гауссианы с дисперсиями σ_1 и $\sigma_2 < \sigma_1$ относятся к состояниям из аморфной и кристаллитной фаз соответственно (далее состояния $G1$ и $G2$). Состояния $G2$ также имеют некоторый энергетический разброс σ_2 вследствие структурного беспорядка

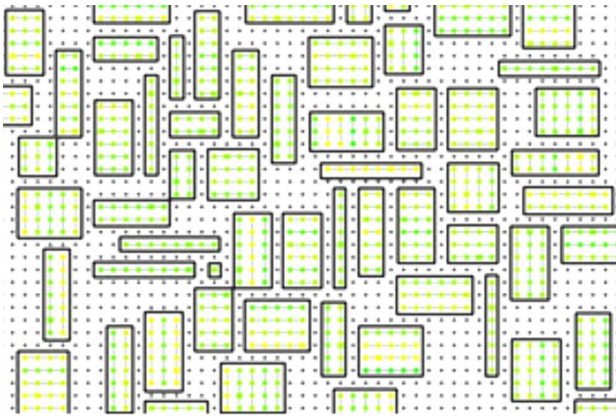


Рис. 1. Пример моделируемой структуры (M1-модель) в разрезе. Кристаллиты выделены прямоугольниками.

ка [2]. Энергетический сдвиг нижнего гауссиана $E_t < 0$, который может значительно превышать как тепловую энергию kT , так и σ_1 [2], связан с более компактной структурой кристаллитов. В отличие от моделей недавних работ [3,5] в рассматриваемом случае преобладает аморфная фаза, $V < 0.4$ (наибольшие значения 0.4–0.5 для РЗНТ приведены в [2]). Случайные блуждания носителя по узлам решетки моделируются согласно модели гауссова беспорядка так же, как в предшествующих работах [6–8]. Частоты прыжковых переходов вычисляются согласно известной модели Миллера–Абрахамса [6], при этом радиусы локализации волновых функций для G1- и G2-центров определены как $a/5$ и $a/2.5$, так что прыжки с участием G2-центров происходят много быстрее, чем прыжки между G1-центрами (M1-модель). Для сравнения вычисления проведены также в случае, когда точечные G2-состояния случайно распределены в пространстве и имеют тот же радиус локализации, что и G1, т. е. являются точечными дефектами, а не образуют кристаллиты (однофазный аморфный материал, M0-модель). Дрейфовая подвижность вычисляется на основе времени пролета носителя через слой, усредненного по нескольким тысячам испытаний: $\mu = \langle 1/t_{tr} \rangle \cdot (L/F)$, где L — толщина слоя, F — напряженность поля, t_{tr} — время пролета. В отличие от большинства предшествующих работ [1–3,5] поле приложено не вдоль, а поперек тонкого слоя ($20 \leq L \leq 100$ nm, остальные размеры на порядок больше), что характерно для приложений не в транзисторах, а в светодиодах и фотовольтаике.

Расчеты показывают, что для двухфазных систем зависимость подвижности от среднего размера кристаллита довольно слабая, более значимым параметром является доля кристаллитов V . Дрейфовая подвижность значительно уменьшается с увеличением толщины слоя (по крайней мере, до $L = 100$ nm). Причиной, по-видимому, является вклад диффузии в ток. „Истинная“ подвижность как характеристика материала получена экстраполяцией зависимости дрейфовой подвижности от толщины [7]. Таким образом, метод МК-расчетов настоящей

работы позволяет находить как дрейфовую подвижность в тонких (менее 100 nm) слоях, так и „истинную“ объемную подвижность на основе вычислений для тонких слоев, экономя вычислительные ресурсы.

На рис. 2 показаны зависимости „истинной“ подвижности от объемной доли кристаллитной фазы V при различных значениях E_t . Подвижность нормирована на ее значение при $V = 0$ (μ_0). Подвижность в двухфазном материале обычно увеличивается с V и может превышать величину μ_0 на несколько порядков. Для аморфного материала подвижность увеличивается с V , если средняя энергия кристаллитов не слишком велика. Иначе зависимость $\mu(V)$ проходит через глубокий минимум при $V < V_* \cong 0.1$. При заданной доле G2-состояний V подвижность аморфного материала (как „истинная“, так и дрейфовая при $L = 100$ nm) проходит через максимум при некотором значении $E_t = E_t^{\max}$ (рис. 3, a). Подвижность нормируется на значение μ_0 при $V = 0$ и $T = 298$ К. Это верно и для двухфазной системы (рис. 3, b). Однако в этом случае $\mu/\mu_0 > 1$ во всей рассматриваемой области параметров вследствие высокой скорости прыжков внутри кристаллитов и между кристаллитами из-за более слабой локализации волновых функций G2-состояний.

В случае аморфного материала можно утверждать, что $E_t^{\max} \approx E_C$, где E_C — транспортный уровень [8], так что при $E_t \approx E_t^{\max}$ G2-центры служат „проводящими“ состояниями, а не ловушками (как при $E_t \ll E_C$ и $V \ll V_*$). При $E_t^{\max} \approx E_C$ с ростом V растет доля „проводящих“ состояний, и подвижность возрастает, а при $E_t \ll E_C$ подвижность убывает до тех пор, пока

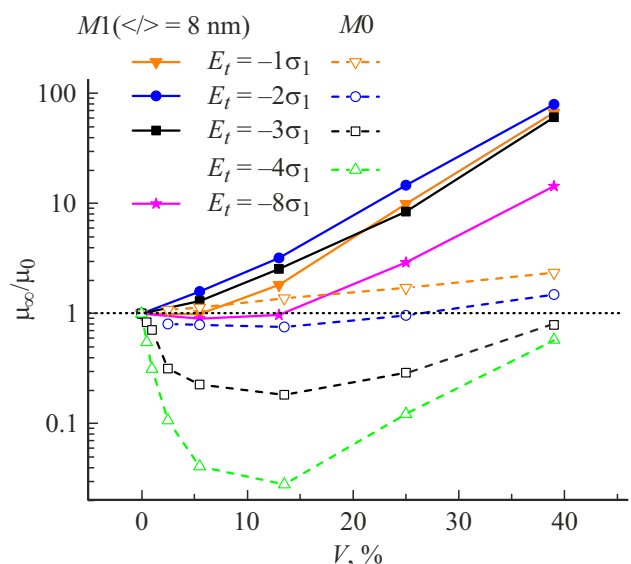


Рис. 2. Дрейфовая подвижность в зависимости от объемной доли G2-состояний для двухфазного (M1-модель, закрашенные символы и сплошные линии) и аморфного (M0-модель, светлые символы и штриховые линии) материала при различных значениях средней энергии G2-состояний E_t . $T = 298$ К, $\sigma_1 = 2.12kT$, $\sigma_2 = \sigma_1/3$, $eFa = kT$, F — напряженность электрического поля, $a = 1$ nm.

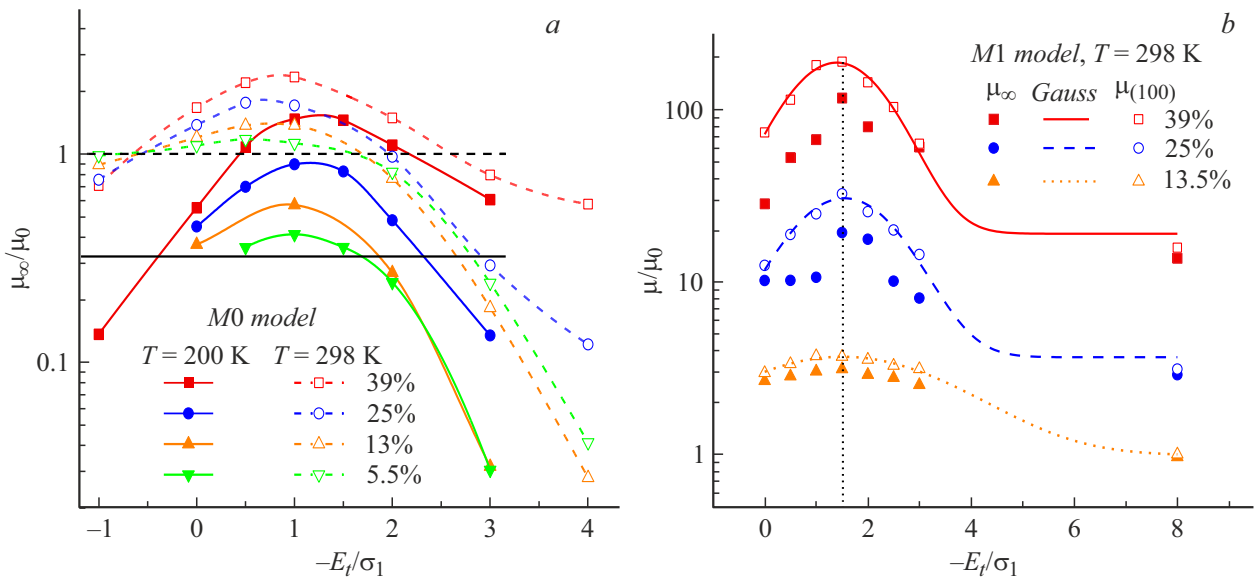


Рис. 3. Зависимости подвижности от средней глубины $G2$ -центров для различных значений доли $G2$ -центров V . *a* — аморфный материал ($M0$ -модель), „истинная“ подвижность. Горизонтальные линии показывают значения подвижности при $V = 0$. *b* — двухфазный материал ($M1$ -модель), „истинная“ подвижность (закрашенные символы) и дрейфовая подвижность при $L = 100$ nm (светлые символы и линии).

при $V > V_*$ прыжки между $G2$ -центрами не начинают преобладать над термоактивированными прыжками на состояния вблизи транспортного уровня. В случае очень глубоких $G2$ -центров прыжки происходят только между ними.

Непонятно, как определить транспортный уровень для двухфазной системы ($M1$ -модель), если доля V достаточно велика, однако можно проанализировать зависимость средней энергии занятых состояний E_{av} от энергии E_t . Расчеты показывают, что эта энергия при фиксированном V имеет максимальное значение E_{av}^{max} именно при глубине кристаллитов E_t^{max} , соответствующей максимальной подвижности. В этом случае термическая активация не задерживает большинство прыжков, а плотность состояний вблизи обеих энергий E_{av} и E_t максимальна. Носитель может легко найти состояние $G1$ с примерно той же энергией вблизи кристаллита, которое служит „мостиком“ для перехода между кристаллитами. Такие переходы не требуют значительной термической активации, поэтому подвижность максимальна. Если $E_t > E_t^{max}$ ($E_t < E_t^{max}$), термическая активация из состояний $G1$ в $G2$ (из $G2$ в $G1$) задерживает транспорт. При $E_t \ll E_t^{max}$ термическая активация из состояний $G2$ в $G1$ маловероятна, и быстрота переноса ограничена прыжками на большие расстояния между кристаллитами. Поэтому подвижность увеличивается с V (рис. 2) и слабо зависит от температуры из-за малого энергетического беспорядка $G2$ -состояний ($\sigma_2 < kT$). Как и в [5], в настоящей работе зависимость подвижности от температуры подчиняется закону Аррениуса: $\mu \propto \exp[-E_a/kT]$. При $E_t \approx E_t^{max}$ и комнатной температуре энергия активации E_a близка к $\sigma_1^2/kT = 0.1$ eV, т.е.

транспорт контролируется термически активированными прыжками из „хвоста“ $G1$ -состояний [6]. Это качественно согласуется с данными [2] (от 0.05 до 0.1 eV). При больших значениях $|E_t|$ и низких температурах энергия активации мала (несколько meV) в согласии с результатами расчетов работы [5] и практически не зависит от $|E_t|$, поскольку транспорт осуществляется путем прыжков между кристаллитами.

Таким образом, в работе определены зависимости дрейфовой подвижности от объемной доли кристаллитной фазы, средней энергетической глубины и среднего размера кристаллитов, а также от температуры. Выяснен физический механизм данной зависимости. Результаты объясняют, почему кристаллизация при различной структуре молекул (в предположении, что от нее зависит величина E_t) может приводить как к уменьшению подвижности (аморфная фаза играет роль ловушек на границе зерен, $E_t \gg E_t^{max}$), так и к ее увеличению по сравнению с подвижностью аморфной фазы [4] ($E_t \approx E_t^{max}$, состояния аморфной фазы участвуют в проводимости). Результаты работы позволяют оценить параметры структуры материала, при которых подвижность в слое данного материала максимальна, что важно для оптимизации характеристик электронного устройства, содержащего указанный активный слой.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 22-22-00612).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] P. Pingel, A. Zen, R.D. Abellón, F.C. Grozema, L.D.A. Siebbeles, D. Neher, *Adv. Funct. Mater.*, **20**, 2286 (2010). DOI: 10.1002/adfm.200902273
- [2] R. Noriega, J. Rivnay, K. Vandewal, F.P.V. Koch, N. Stingelin, P. Smith, M.F. Toney, A.A. Salleo, *Nat. Mater.*, **12**, 1038 (2013). DOI: 10.1038/nmat3722
- [3] I. Vladimirov, M. Kühn, T. Geßner, F. May, R.T. Weitz, *Sci. Rep.*, **8**, 14868 (2018). DOI: 10.1038/s41598-018-33308-y
- [4] M.-A. Muth, G. Gupta, A. Wicklein, M. Carrasco-Orozco, T. Thurn-Albrecht, M. Thelakkat, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 92 (2014). DOI: 10.1021/jp4086602
- [5] T. Meier, H. Bässler, A.Köhler, *Adv. Opt. Mater.*, **9**, 2100115 (2021). DOI: 10.1002/adom.202100115
- [6] H. Bässler, *Phys. Status Solidi B*, **175**, 15 (1993). DOI: 10.1002/pssb.2221750102
- [7] A.Ya. Freidzon, A.A.Bagaturyants, Ya.V. Burdakov, V.R. Nikitenko, V.A. Postnikov, *J. Phys. Chem. C*, **125**, 13002 (2021). DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c02779
- [8] V.R. Nikitenko, M.N. Strikhanov, *J. Appl. Phys.*, **115**, 073704 (2014). DOI: 10.1063/1.4866326