

Полевая диффузия и неравновесный электронный транспорт в полимерах

© В.Р. Никитенко[†], А.П. Тютнев*, Н.А. Королёв

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

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

(Получена 12 января 2009 г. Принята к печати 17 февраля 2009 г.)

Выполнен сравнительный анализ различных режимов электронного транспорта в полимерах в порядке возрастания степени неравновесности: равновесного, квазиравновесного, квазидисперсионного и дисперсионного. Слабая неравновесность проявляется в эффекте полевой диффузии, который определяет особенности квазиравновесного и квазидисперсионного режимов переноса. Анализ точных аналитических решений в случаях прямоугольного и моноэнергетического распределений ловушек подтвердил адекватность приближения полевой диффузии для описания аномальной дисперсии переходного тока, измеряемого времяпролётным методом.

PACS: 72.80.Ng, 73.61.Ph

1. Введение

Фундаментальным свойством аморфных органических диэлектриков является структурная неупорядоченность, которая обуславливает топологический (отсутствие дальнего порядка) и энергетический беспорядок центров, ответственных за перенос носителей заряда (электронов и дырок).

Поскольку подвижности электронов и дырок, как правило, различаются на несколько порядков, проводимость можно считать монополярной. Носители заряда необходимо генерировать светом или радиацией, поскольку плотность собственных носителей очень мала.

Начальное энергетическое распределение фото- или радиационно-генерированных носителей заряда в случае высокой энергии генерирующего излучения является сильно неравновесным. Установление равновесия осуществляется в процессе транспорта и происходит спустя некоторое время t_{eq} после импульса генерации, которое в неупорядоченных материалах может быть весьма продолжительным. Неупорядоченность среды приводит к тому, что подвижность носителей заряда после их импульсной генерации не является константой, а убывает по закону, близкому к степенному (дисперсионный транспорт).

Транспорт носителей заряда считается квазиравновесным, если подвижность μ и коэффициент диффузии D являются постоянными величинами. Весьма распространена точка зрения, согласно которой в полимерах время установления квазиравновесного транспорта значительно меньше, чем время пролета носителей заряда не только через сравнительно толстые (несколько микрометров) органические пленки, которые применяются для определения дрейфовой подвижности по времяпролётной методике (ВПМ), но и через субмикрометровые

пленки, применяемые в светодиодах. Поэтому большинство современных теоретических моделей объясняют полевую и температурную зависимости носителей заряда с позиций квазиравновесного транспорта [1–3]. Однако использование радиационного варианта ВПМ с однородной по объему генерацией носителей заряда и метода радиационной электропроводности показало, что в допированном поликарбонате и поливинилкарбазоле транспорт определенно не является квазиравновесным [4,5]. Есть много и других известных результатов, как экспериментальных, так и теоретических, которые требуют дополнительного анализа критериев установления квазиравновесного транспорта, а также уточнения этого термина. Так, результаты исследования с применением ВПМ в полимерах [1,6,7] обычно интерпретируются в рамках квазиравновесного транспорта, поскольку на кривых переходного тока наблюдается плато (или плечо). Однако при достаточно малых временах пролета нормированные кривые практически универсальны при изменениях толщины образца и напряженности поля, как и в режиме дисперсионного транспорта [1].

Широкий „хвост“ сигнала свидетельствует об аномально большой дисперсии, так что $D/\mu \gg kT/e$, т.е. соотношение Эйнштейна не выполняется (здесь k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, e — элементарный заряд). Последнее явление известно в теории как стимулированная полем диффузия, или полевая диффузия, и описано аналитически в рамках модели многократного захвата [8–11], в том числе и применительно к прыжковому транспорту (с использованием концепции транспортного уровня). В недавних работах [10,11] показано, что постоянное значение D в случае достаточно широкого гауссова распределения ловушек по энергии устанавливается намного позже, чем соответствующее значение μ . На промежуточном интервале времени реализуется „квазидисперсионный“ режим переноса, когда коэффициент D значительно

[†] E-mail: vladronik@yandex.ru

возрастает. Это обстоятельство объясняет странности, упоминавшиеся выше.

Однако вывод уравнения полевой диффузии как в квазиравновесном [8], так и в неравновесном [9,10] режимах переноса является приближенным. В данной работе для оценки точности сделанных приближений выполнено сравнение с точными результатами для времяпролетного тока, которые были получены для моноэнергетического и равномерного распределений ловушек [12]. Предложен также новый, физически более прозрачный вывод выражения для коэффициента полевой диффузии.

2. Теория

В настоящее время существуют две базовые модели для описания электронного транспорта в полимерах. Во-первых, это модель гауссова беспорядка, разработанная применительно к транспорту в фотопроводящих полимерах [1]. Ее модификации учитывают корреляции энергий прыжковых центров [2], а также эффекты заполнения глубоких состояний [3]. Во-вторых, это модель радиационной проводимости и фотопроводимости полимеров, которая развивает квазизонную модель Роуза–Фаулера–Вайсберга (т.е. модель многократного захвата с экспоненциальным распределением ловушек по энергии) для описания прыжкового транспорта [4,5]. Применение концепции транспортногo уровня [13,14] делает модель гауссова беспорядка формально эквивалентной модели многократного захвата с гауссовым распределением ловушек, поскольку рассматривается переходный ток в условиях ВПМ. Поэтому в данной работе использован формализм модели многократного захвата. Энергия проводящих состояний является началом отсчета энергии ловушек. Далее приведен сравнительный анализ основных режимов электронного транспорта.

2.1. Равновесный транспорт

Этот режим реализуется, если коэффициент диффузии и подвижность постоянны и связаны соотношением Эйнштейна. Координатное распределение носителей является гауссовой функцией. Зависимость времяпролетного тока от времени при условии $\mu F_0 t \gg 2\sqrt{Dt}$ описывается следующим выражением [1]:

$$j(t) = (\sigma_0 e \mu F_0 / L) \left\{ 1 - (1/2) \operatorname{erfc} \left[(L - \mu F_0 t) / \sqrt{4Dt} \right] \right\}, \quad (1)$$

где σ_0 — поверхностная плотность генерированных носителей, F_0 — напряженность электрического поля, L — толщина слоя, $\operatorname{erfc}(x)$ — дополнительная функция ошибок. Если время много меньше, чем время пролета t_{tr} , ток постоянен и образует „плато“. Из стандартного определения $t_{tr} = L/\mu F_0$ и уравнения (1) следует, что в момент t_{tr} переходный ток уменьшается в 2 раза, т.е. $t_{tr} = t_{1/2}$.

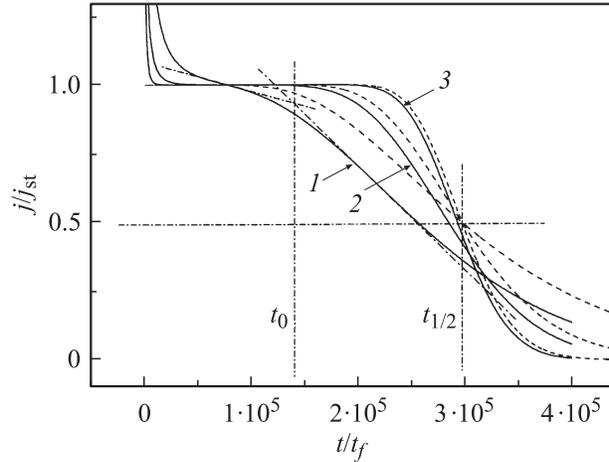


Рис. 1. Зависимости переходного тока от времени в случае прямоугольного распределения ловушек по энергии, вычисленные согласно уравнениям (19) (сплошные кривые) и (1) (штриховые). Плотность тока и время нормированы на величины $j_{st} = e(\sigma_0/L)\mu F_0$ и $t_f = L/\mu_0 F_0$ соответственно. Штрихпунктирные прямые показывают способ определения характерных времен t_0 и $t_{1/2}$ для кривой 1. L , мкм: 1 — 0.1, 2 — 1, 3 — 3; $\mu_0 = 10^{-5} \text{ м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, $\tau_0 = 10^{-10} \text{ с}$, $\nu_0 = 10^6 \text{ с}^{-1}$, $E_{\max}/kT = 5$.

Иногда временем пролета необоснованно считают величину $t_{tr} = t_0$, где t_0 — время окончания „плато“, определяемое, как показано штрихпунктирными прямыми на рис. 1. Ширина „хвоста“ характеризуется параметром $W = (t_{1/2} - t_0)/t_{1/2}$. Используя уравнение (1), нетрудно получить [1]

$$W = \sqrt{\pi D / \mu F_0 L}. \quad (2)$$

Поскольку в данном режиме $D/\mu = kT/e$, параметр W убывает при возрастании как напряженности поля, так и толщины образца.

2.2. Квазиравновесный транспорт и полевая диффузия

Используя уравнение (2), нетрудно определить отношение D/μ по данным ВПМ. Оказывается, в случае достаточно сильного поля $D/\mu \gg kT/e$ и при этом $W \sim \sqrt{F_0/L}$, так что $D/\mu \sim F_0^2$ [1,15]. Таким образом, неравновесность носителей заряда проявляется не только в самом факте переноса, но и в аномальном распылении пакета носителей, хотя последнее и описывается постоянным коэффициентом диффузии. Данный режим переноса будем называть квазиравновесным.

Аномально большая величина D объясняется эффектом так называемой полевой диффузии [8]. В квазиравновесном режиме транспорт описывается обычным уравнением с дрейфовым и диффузионным членами, но при этом полный коэффициент диффузии, $D = D_T + D_{F0}$, включает в себя как обычный коэффициент диффузии, $D_T = \mu(kT/e)$, так и коэффициент полевой диффузии,

который определяется видом энергетического распределения ловушек $g(E)$ и температурой:

$$D_{F0} = \mu^2 F_0^2 \langle t_{\text{rel}} \rangle, \quad (3)$$

где

$$\langle t_{\text{rel}} \rangle = \int_0^{\infty} dE g_{\text{occ}}(E) t_{\text{rel}}(E) \quad (4)$$

— среднее время освобождения носителя с ловушек, $t_{\text{rel}}(E) = \nu_0^{-1} \exp(E/kT)$ — время освобождения носителя с ловушки с энергией E , ν_0 — частотный фактор попыток освобождения. В уравнении (4)

$$g_{\text{occ}}(E) = \frac{g(E) \exp(E/kT)}{\int_0^{\infty} dE g(E) \exp(E/kT)} \quad (5)$$

— равновесное энергетическое распределение носителей, захваченных на ловушки (в малосигнальном приближении), $g(E)$ — функция энергетического распределения ловушек.

Уравнение (3) можно получить, используя стандартное выражение для коэффициента диффузии:

$$D_{F0} = \frac{[\langle x(E, t)^2 \rangle - \langle x(E, t) \rangle^2]}{2t}, \quad (6)$$

где x — координата носителя, t — время. В квазиравновесном режиме $\langle x(E, t) \rangle = \vartheta t$, где $\vartheta = \mu F_0 = \text{const}$ — средняя дрейфовая скорость носителей, $x(E, t) = \vartheta [t + t_{\text{rel}}(E)]$. Подстановка данных выражений в уравнение (6) приводит к уравнению (3). Слагаемое $t_{\text{rel}}(E)$ в выражении для $x(E, t)$ возникает вследствие стохастического разброса времен освобождения носителей с глубоких ловушек. Можно считать, что $t_{\text{rel}}(E)$ — самое большое время задержки для данного носителя, при этом $t \gg \langle t_{\text{rel}} \rangle$. Именно большие времена t_{rel} определяют величину интеграла в уравнении (4).

Подвижность носителей определяется подвижностью в проводящих состояниях, μ_0 , и вероятностью находиться в проводящем состоянии, $\theta = \tau_0 \langle \nu_{\text{rel}}(E) \rangle$, где τ_0 — время жизни носителя в проводящем состоянии, $\nu_{\text{rel}}(E) = 1/t_{\text{rel}}(E)$ — частота освобождения, усреднение проводится согласно уравнениям (4), (5). Таким образом [8],

$$\mu = \mu_0 \theta = \mu_0 \tau_0 \nu_0 \int_0^{\infty} dE g(E) \exp(E/kT). \quad (7)$$

Отклонения заселенности ловушек от равновесия должны быть достаточно малы, для того чтобы было оправдано появление бoльцмановской экспоненты в уравнении (5). Таким образом, полевая диффузия является приближенным способом описания аномальной дисперсии координат дрейфующих носителей, обусловленной разбросом дрейфовых смещений вследствие

разброса времен их освобождения с глубоких ловушек. В отличие от обычной диффузии она не может вызвать смещения носителей в направлении против поля. Данный способ описания применим для достаточно больших времен, когда среднее дрейфовое смещение значительно превосходит дисперсию координат носителей: $t \gg \langle t_{\text{rel}} \rangle$ [8]. Обычной диффузией можно пренебречь в сравнении с полевой, если $F_0 > \sqrt{kT/(e\mu \langle t_{\text{rel}} \rangle)}$, т.е. напряженность поля достаточно велика.

Очевидно, $\langle t_{\text{rel}} \rangle = \theta^{-1} \omega^{-1}$, где $\omega^{-1} = (\theta^2 / \tau_0 \nu_0^2) \int_0^{\infty} dE g(E) \times \exp(2E/kT)$. Поэтому уравнение (3) тождественно выражению

$$D_{F0} = \mu^2 F_0^2 \theta^{-1} \omega^{-1}, \quad (8)$$

полученному ранее Архиповым и Руденко [8].

2.3. Квазидисперсионный транспорт

При отсутствии квазиравновесия для достаточно мелких ловушек с энергиями $E < E_d(t)$, где $E_d(t) = kT \ln(\nu_0 t)$, заселенность уже близка к равновесной (больцмановской). Для таких ловушек справедливы выводы разд. 2.2, однако верхние пределы интегрирования в уравнениях (4), (5), (7) следует заменить на $E_d(t)$. Поэтому коэффициент полевой диффузии, $D_F(t)$, и подвижность, $\mu(t) = \mu_0 \theta(t)$, зависят от времени. Если распределение ловушек убывает с их глубиной быстрее экспоненциальной функции, в пределе больших времен получаются постоянные выражения (4), (7). В работах [9–11] получено (без учета обычной диффузии) уравнение для функции распределения носителей по координате и времени $P(x, t)$:

$$\begin{aligned} \partial P(x, t) / \partial t + \mu(t) F_0 \partial P(x, t) / \partial x - D_F(t) \partial^2 P(x, t) / \partial x^2 \\ = -\lambda(t) [P(x, t) - P(x, 0)]. \end{aligned} \quad (9)$$

Слагаемое в правой части описывает захват носителей на глубокие ловушки, $E > E_d(t)$. Уравнение (9) было получено ранее Архиповым и Руденко без учета полевой диффузии, т.е. с заменой $D_F(t)$ на $D(t) = (kT/e)\mu(t)$ [8]. Из уравнений (4), (5), (7), в которых верхний предел интегрирования заменен на $E_d(t) = kT \ln(\nu_0 t)$, легко видеть, что $\mu(t)$ и $D_F(t)$ являются соответственно убывающей и растущей функциями времени. Характерные времена установления квазиравновесных значений данных коэффициентов, соответственно t_μ и t_D , зависят от энергетического распределения ловушек. Так, в случае гауссова распределения ловушек, $g(E) = (1/\sqrt{2\pi}\sigma) \exp(-E^2/2\sigma^2)$, получено: $t_\mu = \nu_0^{-1} \exp[(\sigma/kT)^2]$, в то время как $t_D = \nu_0^{-1} \exp[2(\sigma/kT)^2]$. Это те времена, при которых демаркационный уровень $E_d(t)$ пересекает энергию максимума подинтегральной функции в уравнениях (7) и (4) соответственно. В типичном случае $\sigma/kT \gg 1$

существует широкий интервал времени, $t_\mu \ll t < t_D$, на котором подвижность уже близка к своему равновесному значению, в то время как коэффициент полевой диффузии продолжает возрастать. При этом $D_F \gg (kT/e)\mu$. Если время пролета приходится на данный интервал, параметр дисперсии можно оценить следующим образом [10,11]:

$$W \approx \sqrt{\pi D_F(t_{tr})/\mu F_0 L}. \quad (10)$$

Равенство (10) позволяет экспериментально определить зависимость коэффициента полевой диффузии от времени. В случае постоянных коэффициента диффузии и подвижности параметр W совпадает (с точностью до численного множителя $\sqrt{\pi/2} \approx 1.25$) с отношением дисперсии пакета носителей к среднему дрейфовому сдвигу в момент пролета:

$$W = (\sqrt{\pi/2}) \sqrt{\langle x^2(t_{tr}) \rangle - \langle x(t_{tr}) \rangle^2 / \langle x(t_{tr}) \rangle}. \quad (11)$$

Равенство (11) приближенно справедливо и для режима квазидисперсионного транспорта — см. уравнение (10).

Аппроксимируя зависимость $D_F(t)$ степенной функцией, $D_F(t_{tr}) \propto t_{tr}^s$, и учитывая, что $t_{tr} \approx L/\mu F_0$ и $D_F \propto F_0^2$, из уравнения (10) получаем $W \propto (L/F_0)^{(s-1)/2}$. Очевидно, в случае $s = 1$ параметр W не зависит ни от L , ни от F_0 . Поэтому нормированные зависимости $j(t/t_{tr})/j_0$, где j_0 — значение тока на участке приблизительного постоянства (полочка), точнее, значение в тот момент, когда ток убывает со временем медленнее всего, также не зависят от этих параметров, как и в случае дисперсионного транспорта. В работе [10] получено, что s возрастает с ростом параметра беспорядка σ/kT . При $\sigma/kT = 4$ получено $s \approx 0.6$, так что $W \propto (F_0/L)^{0.2}$, и универсальность нормированных зависимостей переходного тока от времени, вообще говоря, является лишь приближенной. Однако, учитывая погрешности эксперимента и статистический разброс данных численного моделирования, неудивительно, что в известной работе [1] был сделан вывод об универсальности. Таким образом, квазидисперсионный режим совмещает характерные признаки как квазиравновесного, так и дисперсионного режимов переноса.

2.4. Дисперсионный (сильно неравновесный) транспорт

При достаточно малых временах после импульса генерации, $t < t_\mu$, вклад „глубоких“ ловушек в процесс переноса является определяющим. Для этого случая Архиповым и Руденко получено замечательно простое уравнение [8]:

$$\mu_0 \tau(t) F_0 \partial P(x, t) / \partial x = -[P(x, t) - P(x, 0)]. \quad (12)$$

Время входит в уравнение (12) лишь в качестве параметра, точнее, аргумента функции $\tau(t)$, которая яв-

ляется временем жизни носителя до захвата на глубокие ловушки:

$$\tau(t) = \tau_0 \left\{ \int_0^\infty dE g(E) \exp[-t/t_{rel}(E)] \right\}^{-1}. \quad (13)$$

Произведение $\mu_0 \tau(t)$ в данной модели (τ -приближение) является единственной характеристикой конкретного материала. Решение уравнения (11) для условий ВПМ хорошо известно:

$$P(x, t) = [\sigma_0/\mu_0 F_0 \tau(t)] \exp[-x/\mu_0 F_0 \tau(t)]. \quad (14)$$

Модельным для анализа дисперсионного транспорта является экспоненциальное распределение ловушек по энергии: $g(E) = (1/E_0) \exp(-E/E_0)$, поскольку в типичном случае, $\alpha = kT/E_0 < 1$, транспорт остается дисперсионным неограниченно долго (если пренебречь возможностью предельного заполнения глубоких ловушек). В этом случае уравнение (13) дает $\tau(t) \propto t^\alpha$, $\theta(t) \propto t^{1-\alpha}$ при $v_0 t \gg 1$. Если $g(E)$ убывает с ростом энергии быстрее экспоненциальной функции, то дисперсионный параметр α является функцией времени, при этом $\alpha(t) \rightarrow 0$ при $t \rightarrow 0$. Например, $\alpha(t) = kTE_d(t)/2\sigma^2$ в случае гауссовой зависимости $g(E)$ [8].

Можно показать, что функция (14) приближенно удовлетворяет уравнению (9) (во всяком случае в той области, где находится большинство носителей, т.е. при $x \approx \mu_0 F_0 \tau(t)$) при достаточно малых временах. Надо заметить, что в уравнении (9) $\lambda(t) = \theta(t)/\tau(t) \propto 1/t$. Поделив уравнение (9) на $\lambda(t)$ и используя выражение (13), нетрудно видеть, что слагаемые $\lambda^{-1}(t) \partial p / \partial t \approx \alpha p$ и $\lambda^{-1}(t) D_F(t) \partial p^2 / \partial x^2 < \alpha p$ много меньше, чем слагаемое $\lambda^{-1}(t) \mu(t) \partial p / \partial x \approx p$, при условии $\alpha \ll 1$. Чем хуже выполняется последнее условие, тем меньшую точность дает решение уравнения (12) при описании переходного тока ВПМ в сравнении с решением уравнения (9) [16]. Таким образом, дисперсионный транспорт является предельным режимом малосигнального переноса неравновесных носителей заряда в случае достаточно малых времен ($t < t_\mu$), если $g(E)$ убывает с ростом энергии быстрее экспоненциальной функции. Однако описание дисперсионного транспорта в рамках τ -приближения является достаточно точным лишь при $\alpha \ll 1$ (практически при $\alpha < 0.5$) [16].

Отличительной особенностью дисперсионного (сильно неравновесного) транспорта являются убывание эффективной подвижности носителей заряда со временем и, следовательно, зависимость дрейфовой подвижности от толщины слоя и напряженности приложенного поля [4,8]. Эффективная подвижность, определяемая как произведение подвижности квазисвободных носителей μ_0 и отношения плотностей квазисвободных и всех носителей, в рамках τ -приближения определяется следующим образом: $\mu_{eff}(t) = \mu_0 d\tau(t)/dt$. Очевидно, $\mu_{eff}(t) \neq \mu(t)$ (см. уравнение (9)) вследствие задержки носителей заряда на глубоких ловушках.

Для дисперсионного транспорта характерна также аномально большая величина относительной дисперсии пакета носителей W_x и ее независимость от времени. В τ -приближении уравнение (12) дает $W_x = \sqrt{\langle x^2(t) \rangle - \langle x(t) \rangle^2} / \langle x(t) \rangle = 1$. Точное решение для экспоненциальной $g(E)$, полученное при $\alpha = 0.5$ [8], дает величину $W_x = 0.76$. Следует напомнить, что в квазиравновесном и равновесном режимах $W_x \propto 1/\sqrt{t}$. В квазидисперсионном режиме, при абсолютных величинах $W_x \leq 1$, зависимость от времени значительно слабее [10]. Следует заметить, что независимость W_x от времени в дисперсионном режиме приводит к универсальности нормированных кривых $j(t/t_{tr})/j_0$, строго говоря, лишь в случае экспоненциального распределения ловушек [8]. Для гауссова распределения это утверждение является лишь приближенным, как и в квазидисперсионном режиме. Вопрос об аналоге параметра относительной дисперсии W , определяемом из эксперимента (см. уравнение (2)), остается открытым. В случае дисперсионного транспорта уравнение (1) неприменимо и характер зависимости переходного тока от времени определяется видом зависимости $g(E)$ посредством функции $\tau(t)$.

Следует заметить, что функции $\mu(t)$ и $D_F(t)$ в уравнении (9) можно приближенно выразить через $\tau(t)$. Из уравнения (13) следует

$$\theta^{-1}(t) \approx \int_0^t dt' \tau^{-1}(t'), \quad (15)$$

$$\int_0^t dt' \theta^{-1}(t') \approx \theta^{-1}(t) [t - \langle t_{rel}(t) \rangle], \quad (16)$$

где функции $\langle t_{rel}(t) \rangle$ и $\theta(t)$ определяются уравнениями (4) и (7) с заменой верхнего предела интегрирования на $E_d(t) = kT \ln(v_0 t)$.

2.5. Транспорт в случае прямоугольного распределения ловушек по энергии

Прямоугольное распределение ловушек задано следующими уравнениями: $g(E) = 1/E_{max}$, $E \leq E_{max}$; $g(E) = 0$, $E > E_{max}$. Уравнения (7), (3) приводят к следующим выражениям для квазиравновесной подвижности и коэффициента полевой диффузии: $\mu = \mu_0 \tau_0 / (\alpha t_{max})$, $D_{F0} = (\mu F_0)^2 t_{max} / 2$, где $\alpha = kT / E_{max}$, $t_{max} = v_0^{-1} \exp(E_{max} / kT)$ — максимальное время освобождения носителей с ловушек. В работе [12] найдено точное аналитическое выражение для переходного тока в условиях ВПМ. При условиях $\alpha \ll 1$ и $t \gg t_f$, где $t_f = L / \mu_0 F_0$ — время пролета квазисвободных электронов, получено

$$\frac{j(t)}{j_0} = \frac{t_f}{t} \exp(-t/t_{rel}) \int_0^{\alpha N} dy \frac{(t/t_{max})^y}{\Gamma(y)}, \quad (17)$$

где $j_0 = \sigma_0 \mu_0 F_0 e / L$ — начальное (после импульсной генерации) значение плотности тока, $N = t_f / \tau_0$ — сред-

нее число захватов квазисвободных носителей ловушками в процессе их дрейфа через слой. В уравнении (17) $y = \alpha N x / L$. В типичном случае $\alpha N \gg 1$ интеграл „набирается“ при значениях $y \gg 1$, если $t > t_{rel}$. Используя формулу Стирлинга для γ -функции при $y \gg 1$, $\Gamma(y) \approx (2\pi/y)^{1/2} \exp(-y)y^y$, можно аппроксимировать подынтегральное выражение следующим образом: $(y/2\pi)^{1/2} \exp\{y[1 - \ln(y/y_0)]\}$. Это выражение имеет максимум при $y = y_0 = t/t_{max}$. Разложение в степенной ряд в окрестности y_0 дает следующее приближенное выражение:

$$j(t) \approx (e\sigma_0/Lt) \int_0^L dx (x/2\pi\mu F_0 t_{max})^{1/2} \times \exp[-(x - \mu F_0 t)^2 / 4D_{F0}t]. \quad (18)$$

Оценка $x \approx \mu F_0 t$ в предэкспоненциальном множителе и интегрирование в уравнении (18) приводят при условии $\mu F_0 t \gg 2\sqrt{D_{F0}t}$, т.е. $t \gg 2t_{max}$, к уравнению (1) с $D = D_{F0}$. Следует заметить, что условие $t > t_{max}$, использованное при выводе уравнения (18), является условием установления квазиравновесного режима переноса [8], для которого и справедливо уравнение (1). В случае прямоугольного распределения ловушек времена окончания сильно неравновесного режима и начала квазиравновесного режима переноса совпадают, $t_\mu = t_D = t_{max}$. Другими словами, временной интервал квазидисперсионного транспорта практически отсутствует по причине резкого „обрыва“ распределения при больших энергиях.

На рис. 1 приведены кривые переходного тока, вычисленные для нескольких значений толщины слоя L согласно уравнению (17) и приближенному уравнению (1) (сплошные и штриховые кривые соответственно). Если кривая 1 отвечает пролету в режиме сильно неравновесного транспорта, то при увеличении L (и времени пролета) форма кривой, как и следовало ожидать, все более

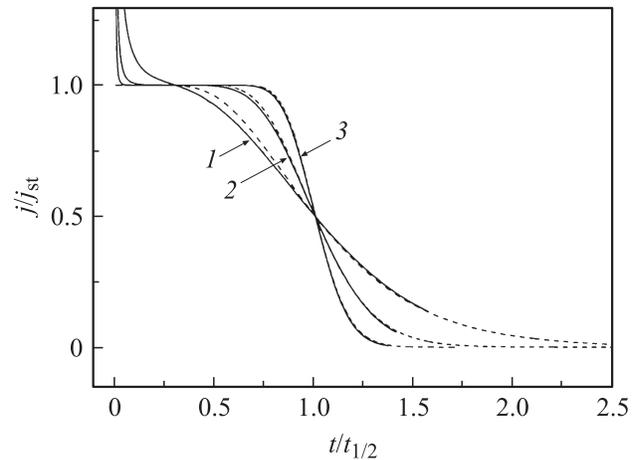


Рис. 2. То же, что на рис. 1, но при нормировке времени на время полуспада тока относительно стационарного уровня $t_{1/2}$.

приближается к результату уравнения (1) (кривые 2, 3). Это обстоятельство ясно показывают кривые на рис. 2, где время нормировано величиной $t_{1/2}$ — временем полуспада тока относительно квазистационарного значения $j_{st} = j_0\theta$ (в случае кривой 1 в качестве j_{st} выбрано значение тока в момент наиболее медленного спада). Очевидно, по мере роста L время пролета приближается к величине $t_{1/2}$.

По данным вычислений определены значения параметра W и согласно уравнениям (2) и (7) определен коэффициент стимулированной полем диффузии, а также значения $eD_{F0}/\mu kT$, которые показывают, во сколько раз отношение D_{F0}/μ превышает величину kT/e , т.е. соответствие соотношению Эйнштейна. Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1. Зависимость параметров, характеризующих дисперсию времяпролетного тока, от толщины образца L в случае прямоугольного распределения ловушек по энергии

L , мкм	W	$eD_{F0}/\mu kT$	D_{F0} , $10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$	W'	D'_{F0} , $10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$	$t_{\mu}/t_{tr}^{(0)}$
0.3	0.53	10.73	9.0	0.48	7.4	0.17
1.0	0.30	11.46	9.6	0.29	9.0	0.05
3.0	0.17	11.04	9.3	0.17	9.3	0.02

Примечание. Коэффициенты D_{F0} и D'_{F0} вычислены из уравнения (2) по значениям W и W' , которые определены для сплошных и пунктирных кривых на рис. 1 соответственно. $t_{\mu} = v_0^{-1} \exp(E_{max}/kT)$, $t_{tr}^{(0)} = L/\mu F_0$.

2.6. Транспорт в случае моноэнергетических ловушек

В данном случае, $g(E) = \delta(E - E_t)$, точное решение работы [12] приводит при условии $kT \ll E_t$ и $t \gg t_0$ к следующему выражению:

$$\frac{j(t)}{j_0} = \int_0^N dz \exp[(1 - \theta)(\tilde{t} - z) - \tilde{t}] \times \sqrt{\theta z / (\tilde{t} - z)} I_1 \left[\sqrt{4\theta z (\tilde{t} - z)} \right], \quad (19)$$

где $\tilde{t} = t/\tau_0$, $z = x/\mu_0 F_0 \tau_0$, $I_1(x)$ — модифицированная функция Бесселя 1-го порядка. Очевидно, $\tilde{t} \gg z$ при $t \gg t_0$. В типичном случае $N \gg 1$ основной вклад в интеграл дают значения $z \gg 1$. Асимптотическое представление $I_1(x) \approx (2\pi x)^{-1/2} \exp(x)$ при $x \gg 1$ дает следующую оценку подинтегрального выражения в уравнении (19): $(\theta z / (4\pi)^2 \tilde{t}^3)^{1/4} \exp[-(\sqrt{z} - \sqrt{\theta(\tilde{t} - z)})^2]$. Это выражение имеет резкий максимум при значении $z = z_* = \tilde{t}\theta / (1 + \theta) \approx \theta \tilde{t}$, когда показатель экспоненты равен 0. Разложение показателя экспоненты в степенной ряд до первого отличного от 0 (квадратичного) члена в окрестности z_* , оценка $z \approx z_*$

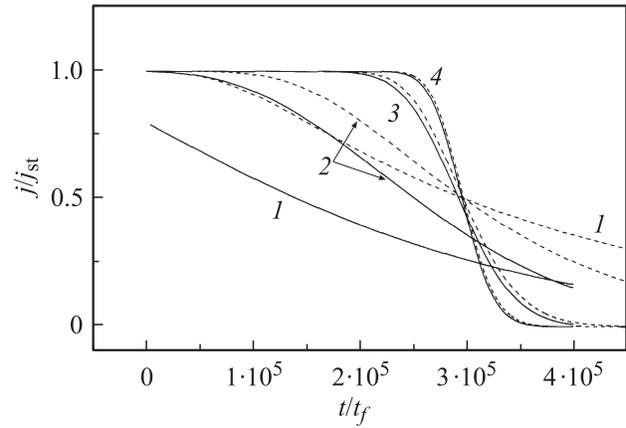


Рис. 3. Зависимости переходного тока от времени в случае моноэнергетического распределения ловушек по энергии, вычисленные согласно уравнениям (21) (сплошные кривые) и (1) (штриховые). L , мкм: 1 — 0.03, 2 — 0.1, 3 — 1, 4 — 3; $E_t/kT = 3.39$. Остальные параметры те же, что на рис. 1.

в предэкспоненциальном множителе и выполнение интегрирования снова приводят к уравнению (1). При этом для коэффициентов D_{F0} и μ опять получены выражения $D_{F0} = v_0(\mu_0 \tau_0 F_0)^2 \exp(-E_t/kT)$ и $\mu = \mu_0 \tau_0 v_0 \exp(-E_t/kT)$, которые следуют из уравнений (3) и (7) соответственно.

Кривые переходного тока, вычисленные для четырех значений толщины образца, представлены на рис. 3. Значения параметров при этом таковы, что среднее число прыжков $N = L/\mu_0 \tau_0 F_0$ в случае кривых 1–4 составляет 3, 10, 100 и 300 соответственно. Как и следовало ожидать, при $N \geq 100$ результаты вычислений по точной формуле (19) и приближенной формуле (1) (см. соответственно сплошные и штриховые кривые) практически совпадают. Значение $E_t/kT = 3.39$ выбрано с целью сохранить то же значение $\theta = 3.37 \cdot 10^{-6}$, что и в случае прямоугольного распределения.

Табл. 2 содержит значения параметра W и значения коэффициента диффузии, определенные на его основе согласно уравнениям (2) и (7).

Таблица 2. Зависимость параметров, характеризующих дисперсию времяпролетного тока, от толщины образца L в случае моноэнергетических ловушек

L , мкм	W	$eD_{F0}/\mu kT$	D_{F0} , $10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$	W'	D'_{F0} , $10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$	$t_{\mu}/t_{tr}^{(0)}$
0.03	—	—	—	0.80	2.05	0.34
0.1	0.60	4.58	3.85	0.52	2.89	0.10
1.0	0.17	4.12	3.47	0.18	3.09	0.01
3.0	0.11	4.62	3.88	0.11	3.88	0.003

Примечание. $t_{\mu} = v_0^{-1} \exp(E_t/kT)$.

3. Обсуждение результатов и заключение

Согласно данным табл. 1 и 2, $D_{F0}/\mu \gg kT/e$. Таким образом, предположение о возможности пренебречь обычной диффузией оправдано. Значения D_{F0} , определенные из эксперимента, следует сравнить с теоретическими значениями, которые составляют $8.42 \cdot 10^{-12}$ и $3.37 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ в случаях прямоугольного и моноэнергетического распределения соответственно. При этом надо учитывать погрешности, связанные с неточностью нахождения параметра W . Величину погрешностей иллюстрирует разброс величин D'_{F0} , вычисленных по значениям W' , которые определены по кривым, построенным на основе уравнения (1). В принципе эти величины должны совпадать с теоретическими значениями D_{F0} , поскольку последние использованы при вычислениях этих кривых (см. штриховые кривые на рис. 1–3). Как видно из данных таблиц, расчетные и теоретические величины D_{F0} совпадают в пределах погрешности. Таким образом, результаты вычислений согласуются как с теорией, так и с аналитическими оценками, приведенными выше.

Следует обсудить вопрос о критерии установления квазиравновесного режима. Традиционно таковым считается наличие интервала времени до пролета, когда подвижность практически постоянна. Другими словами, должно выполняться условие

$$t_{\mu} \ll t_{\text{tr}}. \quad (20)$$

Очевидно, что критерий не учитывает дисперсию носителей заряда, которая аномально велика. Это обстоятельство приводит к тому, что значительная часть носителей успевает покинуть образец при $t < t_{\text{tr}}$. Поэтому переходный ток имеет вид, характерный для дисперсионного транспорта (см. кривые I на рис. 1 и 3), хотя критерий (20) выполнен (см. $t_{\mu}/t_{\text{tr}}^{(0)}$ в табл. 1 и 2). Следует заметить, что в табл. 2 в качестве t_{μ} выбрано заведомо завышенное значение $v_0^{-1} \exp(E_r/kT)$, в то время как теоретически таковым считается τ_0 (это время характеризует экспоненциальное убывание начальной подвижности [8]). По-видимому, для данных значений параметров при условии $t_{\mu}/t_{\text{tr}} < 10$ транспорт является квазидисперсионным.

Задача данной статьи — подчеркнуть, что проявления неравновесности носителей заряда значительно шире, чем эффекты дисперсионного транспорта. Расчеты, проведенные на основе точных решений для переходного тока в случае прямоугольного и моноэнергетического распределений ловушек по энергии [12], подтверждают вывод теории [8,9] о том, что расплывание пакета носителей при временах, значительно превышающих время установления постоянной подвижности, лишь формально аналогично диффузионному уширению. Коэффициент полевой диффузии, хотя и постоянен, намного превышает коэффициент обычной диффузии и не связан с

подвижностью соотношением Эйнштейна. Именно этот режим транспорта, при котором влияние неравновесности на расплывание пакета значительно, предложено называть квазиравновесным, в отличие от равновесного режима, характерного для случая слабых электрических полей и систем с достаточно малым энергетическим беспорядком. Еще более велика роль неравновесности в предшествующий период, когда подвижность уже постоянна, но коэффициент полевой диффузии изменяется со временем (квазидисперсионный режим). Представляет большой интерес сравнение аналитических результатов, полученных для этого режима на примере гауссова распределения ловушек, для которого он хорошо выражен, с результатами численных расчетов.

Список литературы

- [1] H. Bässler. Phys. Status Solidi B, **175**, 15 (1993).
- [2] S.V. Novikov, D.H. Dunlap, V.M. Kenkre, P.E. Parris, A.V. Vannikov. Phys. Rev. Lett., **81**, 4472 (1998).
- [3] W.F. Pasveer, J. Cottaar, C. Tanase, R. Coehoorn, P.A. Bobbert, P.W.M. Blom, D.M. de Leeuw, M.A. Michels. Phys. Rev. Lett., **94**, 206 601 (2005).
- [4] А.П. Тютнев, В.С. Саенко, Е.Д. Пожидаев, Н.С. Костюков. *Диэлектрические свойства полимеров в полях ионизирующих излучений* (М., Наука, 2005).
- [5] А.Р. Tyutnev, V.S. Saenko, E.D. Pozhidaev, V.A. Kolesnikov. J. Phys.: Condens. Matter, **18**, 6365 (2006).
- [6] P.M. Borsenberger, H. Bässler. J. Appl. Phys., **75**, 967 (1994).
- [7] M. Redecker, D.D.C. Bradley. Appl. Phys. Lett., **73**, 1565 (1998).
- [8] 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).
- [9] В.И. Архипов, В.Р. Никитенко. ФТП, **23**, 978 (1989).
- [10] V.R. Nikitenko, H. von Seggern, H. Bässler. J. Phys.: Condens. Matter, **19**, 136 210 (2007).
- [11] В.Р. Никитенко, А.П. Тютнев. ФТП, **41**, 1118 (1987).
- [12] A.I. Rudenko, V.I. Arkhipov. J. Non-Cryst. Sol., **30**, 163 (1978).
- [13] И.П. Звягин. *Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках* (М., МГУ, 1984).
- [14] V.I. Arkhipov, E.V. Emelianova, G. Adriaenssens. Phys. Rev. B, **64**, 125 125 (2001).
- [15] A. Hiraio, T. Tsukamoto, H. Nishizawa. Phys. Rev. B, **59**, 12991 (1999).
- [16] В.Р. Никитенко, А.П. Тютнев, В.С. Саенко, Е.Д. Пожидаев. Хим. физика, **23**, 66 (2004).

Редактор Л.В. Шаронова

Field stimulated diffusion and non-equilibrium electron transport in polymers

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

Moscow Engineering Physics Institute,
115409 Moscow, Russia

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

Abstract Comparative analysis is performed of different electron transport regimes, ordered as non-equilibrium increases: equilibrium, quasiequilibrium, quasidispersive and dispersive. Moderate non-equilibrium manifests itself in the effect of field-stimulated diffusion. Peculiarities of quasiequilibrium and quasidispersive transport regimes are determined by this effect. Applicability of the approximation of field stimulated diffusion in order to describe anomalous dispersion of transient current in time-of-flight conditions is verified by analysis of precise analytic solutions for the cases of rectangular and monoenergetic trap distributions.