

Квазиравновесный прыжковый дрейф и стимулированная полем диффузия в очень тонких слоях органических материалов

© Н.А. Королёв, В.Р. Никитенко[¶], Д.В. Иванов

Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“,
115409 Москва, Россия

(Получена 14 июля 2010 г. Принята к печати 26 июля 2010 г.)

Численным моделированием по методу Монте-Карло выполнено исследование прыжкового переноса (дрейфа и диффузии) носителей заряда при квазиравновесном начальном энергетическом распределении носителей заряда в сверхтонких (менее 100 молекулярных слоев) пленках неупорядоченных органических полупроводников и диэлектриков. Анализировалось влияние толщины пленки, энергетического беспорядка и напряженности приложенного поля на дрейфовую подвижность и коэффициент диффузии. Подвижность значительно убывает с ростом толщины пленки по степенному закону. Величина коэффициента диффузии значительно отличается от результатов, полученных ранее в пределе большой толщины, что необходимо учитывать при анализе экспериментальных данных.

1. Введение

В последние годы органические полупроводники и диэлектрики, как полимеры, так и низкомолекулярные соединения, все шире применяются в светоизлучающих диодах, полевых транзисторах и других электронных устройствах [1,2]. Этому способствуют такие свойства данных материалов, как механическая пластичность, возможность практически бесконечного варьирования химической структуры с целью достижения необходимых физических параметров, относительно высокая электропроводность. Особенностью переноса заряда в органических материалах является его прыжковый характер [3,4].

Для электроники на основе органических материалов характерно как применение многослойных структур, так и уменьшение толщины активных слоев. Толщина органических слоев, применяемых, например, в светоизлучающих диодах, может быть ~ 10 нм, и это не предел. Неоднократно отмечалось, что транспортные характеристики могут существенно изменяться при уменьшении толщины слоя. Пространственные масштабы, определяющие характеристики переноса, могут возникать по разным причинам: неравновесный характер переноса (дисперсионный или квазидисперсионный) [5,6], особенности морфологии материала в приэлектродной области [7], корреляция энергий прыжковых центров, масштаб которых много больше длины прыжка [8], наконец, структурный и связанный с ним энергетический беспорядок [4]. Последний приводит к тому, что цепочки состояний, по которым происходит перенос заряда, образуют в пространстве сеть (перколяционный кластер), характерный размер ячеек которой значительно превосходит длину прыжка [9,10]. Следует ожидать значительного увеличения подвижности носителей заряда, а также изменения соотношения между подвижностью и коэффициентом диффузии, если толщина слоя сравнима с данным характерным размером или меньше его. Зависимость подвижности и коэффициента диффузии

от толщины слоя в квазиравновесном режиме транспорта, возникающая на масштабе ~ 10 нм вследствие энергетического беспорядка, изучается в данной работе. Использовано численное моделирование переноса методом Монте-Карло в малосигнальном приближении. В отличие от известных работ Бэсслера и соотр. [4,11] рассмотрена зависимость от толщины в интервале от 5 до 100 молекулярных слоев.

2. Физическая модель

Данная работа основана на стандартной модели гауссовского беспорядка [4,11], в которой энергии прыжковых центров E не коррелированы и распределены согласно гауссовой функции с шириной E_0 ,

$$g(E) = \left(1/\sqrt{\pi E_0^2}\right) \exp\left[-(E/E_0)^2\right]. \quad (1)$$

Рассмотрены случаи как трехмерной, так и двумерной (поверхностной) проводимости. Прыжковые центры располагаются в узлах кубической (квадратной) решетки с постоянной a . Частота переходов с узла i на узел j , энергии которых равны E_i и E_j соответственно, при наличии однородного электрического поля с напряженностью F определяется выражением [4–6,11]

$$v_{ij} = v_0 \exp(-2\gamma r) \text{Vol}[E_i - E_j - eFr \cos \theta], \quad (2)$$

где v_0 — частотный фактор, γ — обратный радиус локализации, r — расстояние между узлами, функция $\text{Vol}(E) = 1$ при $E \leq 0$ и $\text{Vol}(E) = \exp(-E/kT)$ при $E > 0$, T — абсолютная температура, k — постоянная Больцмана. Безразмерные величины E_0/kT , eFa/kT и N (число молекулярных слоев в направлении поля) являются параметрами модели. Число молекулярных слоев в любом поперечном направлении превышает N в 20 раз (при $N = 100$ в 10 раз). При моделировании каждого нового пролета распределение ловушек задается заново.

[¶] E-mail: vladronik@yandex.ru

Энергии всех прыжковых центров задаются как случайные величины, распределенные согласно уравнению (1). Вероятность прыжка из центра i на центр j составляет [4] $P_{ij} = v_{ij}/v_i$, $v_i = \sum_{l \neq i} v_{il}$. Поскольку частота туннельных прыжков экспоненциально убывает с ростом расстояния между центрами (принято $2\gamma a = 10$), суммирование проводится только по узлам, отстоящим от узла i не далее чем на $3a$ в любую сторону, т.е. по 342 (48) соседним узлам в трехмерном (двумерном) случае. На каждом шаге i конечное состояние j определяется условием, что случайное число $0 \leq x_i \leq 1$ принимает значение между P_{ij-1} и P_{ij} (при этом $P_{i0} = 0$). Время ожидания прыжка, $t_i = y_i/v_i$, определяется другим случайным числом y_i согласно экспоненциальному распределению $P_{ii} = \exp(-v_i t)$ [4]. Времена суммируются начиная с $i = 1$ (в этом случае прыжки налево запрещены). Результатом в k -испытании ($k = 1, \dots, n$) является t_k — время достижения электроном тыльного электрода, т.е. время пролета носителя через слой в данном испытании.

Чтобы избежать влияния эффектов энергетической релаксации на транспорт носителей, начальное значение их энергии (при $i = 1$) задается в соответствии с равновесным энергетическим распределением [4] $g_{\text{occ}}(E) = g(E + E_0^2/2kT)$. Таким образом, предполагается, что энергетический барьер для инжекции носителей заряда превышает величину $H_* = E_0^2/kT + eFa$, $H_* < 0.5$ эВ при комнатной температуре, $E_0 \leq 0.1$ эВ и $F \leq 10^6$ В/см [12]. Неоднородность электрического поля, обусловленная кулоновским полем отраженного заряда, несущественна в случае инжекции носителей из одного органического слоя в другой, поскольку величины диэлектрических проницаемостей материалов достаточно близки, $\epsilon_1 \approx \epsilon_2$. Поэтому кулоновское поле подавлено большим значением эффективной диэлектрической проницаемости $\epsilon_{\text{eff}} = \epsilon_1(\epsilon_1 + \epsilon_2)/|\epsilon_1 - \epsilon_2|$ [13].

Подвижность носителей заряда (μ) вычисляется через среднюю дрейфовую скорость, которая в свою очередь определяется средним обратным временем пролета,

$$t_{\text{tr}}^{-1} = \sum_{j=1}^m \Delta\Phi_j t_j^{-1}. \quad (3)$$

В результате

$$\mu = LF^{-1} t_{\text{tr}}^{-1}. \quad (4)$$

Здесь $L = Na$ — толщина слоя; $\Delta\Phi_j = \Delta K_j/n$ — вероятность для времени прихода носителя на тыльный электрод иметь значение от $t_j - \Delta t/2$ до $t_j + \Delta t/2$; ΔK_j — число частиц, достигающих тыльного электрода в течение достаточно малого промежутка времени от $t_j - \Delta t/2$ до $t_j + \Delta t/2$, $\Delta t = t_{\text{max}}/m$, $m = 20$. Максимальное время $t_{\text{max}} = 5n / \sum_{k=1}^n t_k^{-1}$ приблизительно в 5 раз превышает время пролета.

Коэффициент диффузии D определяется путем подгонки функций распределения времен пролета. В предположении, что координатное распределение носителей

является гауссовой функцией (квазиравновесный, или гауссовский транспорт [14]),

$$\varphi(L, t) = \exp[-(L - \mu Ft)^2/4Dt] / \sqrt{4\pi Dt}. \quad (5)$$

Используя соотношения $\Delta K_j = J(t_j)\Delta t$, $J(t) = \varphi(L, t)\mu F$, получаем уравнение

$$\Delta\Phi_{\text{tr}}/\Delta t = \sqrt{p/\pi\tau} \exp[-p(1-\tau)^2/\tau], \quad (6)$$

где $\tau = t/t_{\text{tr}}$. Отношение D/μ найдено подгонкой значений параметра $p = \mu FL/4D$ в уравнении (6).

3. Результаты и их обсуждение

Зависимость подвижности от числа молекулярных слоев N , вычисленная согласно уравнениям (3), (4), представлена на рис. 1 для случая трехмерной (а) и двумерной (б) проводимости. Подвижность нормирована на величину $\mu_0 = (e/kT)\nu a^2$, где $\nu = \nu_0 \exp(-2\gamma a)$. Вычисления проведены для двух значений напряженности

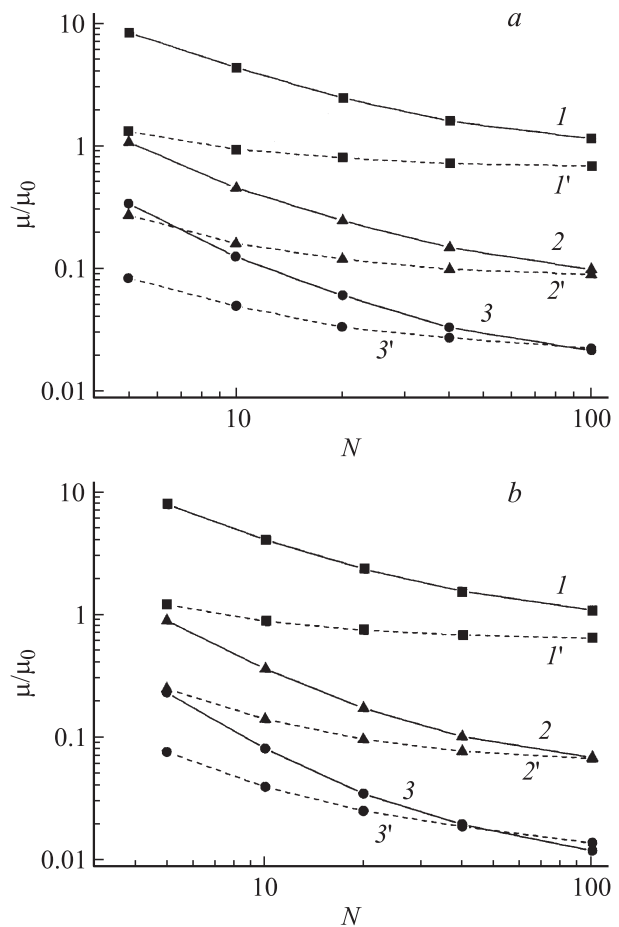


Рис. 1. Зависимости подвижности от числа молекулярных слоев в случае трехмерной (а) и двумерной (б) проводимости. Подвижность нормирована на величину $\mu_0 = (e/kT)\nu a^2$, $T = 300$ К. Значения параметров: $eFa/kT = 0.1$ (1, 2, 3), 1.0 (I' , $2'$, $3'$); $E_0/kT = 0.4$ (1, I'), 3.0 (2, $2'$), 4.0 (3, $3'$).

поля, отвечающих $eFa/kT = 0.1$ и 1.0 , и для нескольких значений параметра беспорядка E_0/kT (изменяется величина E_0). Очевидно, подвижность убывает с возрастанием толщины образца, особенно при слабом поле, и тем значительнее, чем больше беспорядок. Различие двумерной и трехмерной подвижности невелико, хотя и возрастает с ростом энергетического беспорядка. При наибольшем рассмотренном значении $E_0/kT = 4.0$ и при слабом поле подвижность убывает более чем в 10 раз с возрастанием N от 5 до 100, и даже при $N = 100$ нельзя сказать, что предельное значение подвижности установилось.

Величина подвижности при любой величине N закономерно убывает с ростом энергетического беспорядка [4], однако при малых значениях N подвижность не возрастает, а убывает при возрастании напряженности поля (ср. кривые 1 и 1', 2 и 2', 3 и 3'). Эта тенденция (которая ослабевает с возрастанием как беспорядка, так и толщины слоя) обусловлена насыщением дрейфовой скорости $V = \mu F$ в случае $eFa/E_0 \geq 1$ [4]. Так, сравнение кривых 1 и 1' при $N < 10$ показывает, что при усилении поля в 10 раз дрейфовая скорость возрастает лишь в 1.7 раза. В обоих случаях дрейф нельзя рассматривать как „малую поправку“ к диффузионному движению (прыжки назад подавлены электрическим полем). При такой малой толщине пленки большой вклад в среднюю скорость вносят те носители, которые случайным образом быстро проскакивают между электродами, избегая долгих блужданий. Предельное значение подвижности при большой толщине и слабом поле, по-видимому, близко к известной величине $\mu_\infty = \mu_0 \exp[-(2/9)(E_0/kT)^2]$ [4].

Анализ зависимости подвижности от толщины слоя показывает, что при достаточно малой толщине, когда $\mu(L)/\mu_\infty \geq 1.5$, подвижность убывает до предельного значения по степенному закону:

$$\mu(L) = \mu_\infty + \mu_\infty(L/L_0)^{-\beta} \quad (7)$$

(см. рис. 2). Значения показателя степени β приведены в таблице. Таблица содержит также значения L_0 , т.е. максимальной толщины слоя, для которой дрейфовая

Параметры степенного закона (см. уравнения (7), (8)) для случаев трехмерной (3D) и двумерной (2D) проводимости

| E_0/kT | 4.0 | | 3.0 | | 0.4 | |
|-------------------------------|----------|-----|------|------|------|-----|
| eFa/kT | 0.1 | 1.0 | 0.1 | 1.0 | 0.1 | 1.0 |
| β (3D) | 1.5 | 1.2 | 1.4 | 1.2 | 1.2 | — |
| β_{disp} (3D) | $N = 10$ | 1.4 | 2.0 | 0.67 | 1.17 | — |
| | $N = 40$ | 0.7 | 1.4 | 0.33 | 0.5 | — |
| β (2D) | 1.4 | — | 1.45 | 1.2 | 1.15 | — |
| L_0/a (3D) | 30 | 11 | 25 | 8 | 22 | — |
| L_0/a (2D) | 50 | — | 31 | 12 | 29 | — |

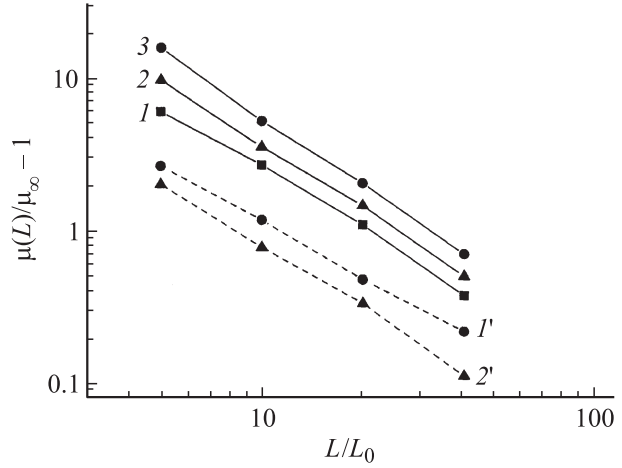


Рис. 2. Иллюстрация степенного характера зависимости $\mu(L) - \mu_\infty$ при малых значениях толщины в случае трехмерной проводимости. Нумерация кривых та же, что на рис. 1.

подвижность превышает предельное значение μ_∞ более чем в 2 раза. Известно, что степенная зависимость (7) в случае гауссова распределения справедлива в режиме дисперсионного транспорта (в ограниченном диапазоне значений толщины) [4]. Аналитическая теория многократного захвата дает [15] (концепция транспортного уровня позволяет применять эти результаты к прыжковому транспорту по крайней мере для качественного анализа [5,6])

$$\beta_{\text{disp}} = 1 - (E_0/kT)^2 [\lg(vt_{\text{tr}})]^{-1}. \quad (8)$$

Значения β_{disp} , вычисленные для двух значений толщины слоя, также приведены в таблице. Для данных значений параметров величины β_{disp} сильно зависят от температуры (в отличие от вычисленных величин β), а также от толщины слоя, через логарифмический множитель в уравнении (8) (т.е. в режиме дисперсионного транспорта зависимость подвижности от толщины не была бы степенной). В условиях эксперимента дисперсионный транспорт может привести к существенным отклонениям от зависимости (7).

На рис. 3 показаны для случая трехмерной проводимости два примера функции распределения времен прихода носителей на тыльный электрод, полученной численным моделированием (точки), в сравнении с результатами решения уравнений (5), (6). Штриховая кривая вычислена в предположении $p = eFL/4kT$, т.е. в соответствии с соотношением Эйнштейна $D/\mu = kT/e$, а сплошная кривая — результат подгонки параметра p (фактически отношения D/μ) в уравнении (6). Очевидно, что соотношение Эйнштейна, вообще говоря, не выполняется, причем отклонения значений D/μ от kT/e возможны как в сторону уменьшения (рис. 3, a), так и в сторону увеличения (рис. 3, b).

Зависимость отношения D/μ от всех параметров показана на рис. 4 для случая трехмерной проводимости

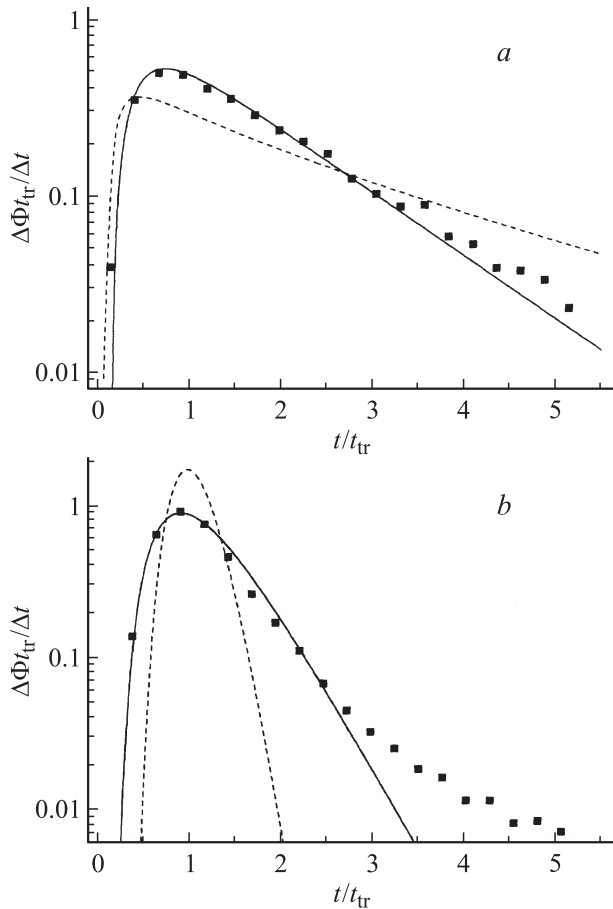


Рис. 3. Безразмерная функция распределения времен прихода носителей на тыльный электрод. Точки — результат численного моделирования, сплошная кривая — подгонка согласно уравнению (6), штриховая кривая получена из уравнения (6) в предположении $D/\mu = kT/e$. Значения параметров: *a* — $E_0/kT = 0.4$, $eFa/kT = 0.1$, $N = 10$; *b* — $E_0/kT = 3.0$, $eFa/kT = 1.0$, $N = 40$.

(в случае двумерной проводимости результаты качественно те же). Соотношение $D/\mu < kT/e$ при слабом беспорядке и слабом поле (см. кривые 1 и 2 на рис. 4) обусловлено аномально большими значениями дрейфовой подвижности при малых толщинах, как это обсуждалось выше (ср. кривые 1, 2 на рис. 1 и 4). Напротив, при сильном поле и достаточно большом беспорядке (см. кривые 2' и 3') $D/\mu \gg kT/e$. Дисперсия создается в основном разбросом дрейфовых смещений носителей вследствие разброса времен их освобождения с глубоких ловушек, находящихся в „хвосте“ распределения (1), т.е. стимулированной полем диффузией [6,15]. Наложение двух факторов, указанных выше, может привести и к достаточно хорошей применимости соотношения Эйнштейна даже при малых толщинах (кривая 1').

Зависимость отношения D/μ от толщины, показанная на рис. 4, может привести к ошибочному заключению, что при $N \geq 100$ значение этой величины уже установилось даже при наибольшей рассмотренной степени

беспорядка. Однако как абсолютные величины, так и зависимости D/μ от энергетического беспорядка и поля отличаются от известных результатов эксперимента, численного моделирования [4] и теории [5,16]. Это обстоятельство иллюстрирует рис. 5. На рисунке сравниваются результаты численного моделирования данной работы (точки) и аналитические результаты (сплошная и штриховые кривые — результаты работ [5,6] и [16] соответственно) для зависимости среднего времени освобождения носителя с глубоких ловушек, $\langle t_{rel} \rangle$, от параметра беспорядка E_0/kT , полученные для бесконечной среды. Последняя величина в значительной степени определяет величину коэффициента стимулированной

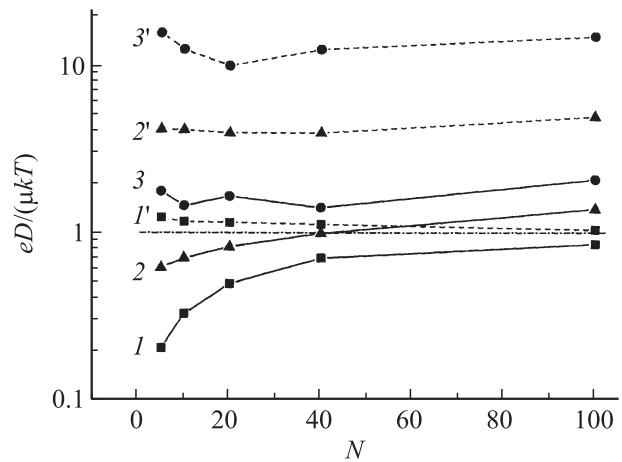


Рис. 4. Зависимость нормированного коэффициента диффузии от числа молекулярных слоев в случае трехмерной проводимости. Нумерация кривых и значения параметров те же, что на рис. 1. Штрихпунктирная прямая показывает значение $eD/\mu kT = 1$.

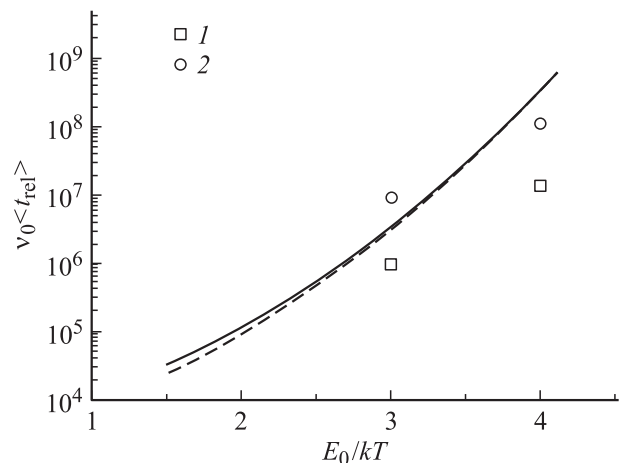


Рис. 5. Зависимости величины $\langle t_{rel} \rangle$ из уравнения (9) от параметра беспорядка E_0/kT при $T = 300$ К, $2\gamma a = 10$. Сплошная и штриховая кривые отвечают результатам работ [5] и [16] соответственно. Точки — результаты численного моделирования данной работы при $N = 100$ в случае сильного (1) и слабого (2) поля.

полем диффузии, $D_F = D - \mu kT/e$:

$$D_F = \mu^2 F^2 \langle t_{rel} \rangle. \quad (9)$$

Даже при наибольшей рассмотренной толщине, $N = 100$ молекулярных слоев, полученные в данной работе величины $\langle t_{rel} \rangle$ значительно отличаются от соответствующих результатов для толстого слоя. Кроме того, различие этих величин на порядок при одном и том же значении E_0/kT свидетельствует, что зависимость коэффициента D_F от поля значительно слабее квадратичной (как численное моделирование [4,16], так и аналитические теории [5,6,16] дают независимость величины $\langle t_{rel} \rangle$ от поля). Надо заметить, что величина $\langle t_{rel} \rangle$ в квазиравновесном режиме переноса определяется временами освобождения носителей заряда из состояний с энергиями около E_0^2/kT [5,16]. Это намного более глубокие и редкие состояния, чем те, которые определяют величину подвижности (энергия $\sim 0.5E_0^2/kT$). Как справедливо замечено в работе [16], при малой толщине образца таких глубоких состояний носитель может просто не встретить (это соображение, безусловно, существенно и для анализа зависимости дрейфовой подвижности от толщины). Поэтому предельное значение D_F устанавливается при много больших значениях толщины, чем соответствующее значение подвижности. Даже если глубокие состояния могут быть заполнены изначально (в первом слое), что возможно при больших поперечных размерах и независимом задании начальных энергий перед каждым пролетом, как сделано в нашей работе, необходимо выполнение условия $t_{tr} > \langle t_{rel} \rangle$ (иначе освобождение из состояний, контролируемых стимулированной полем диффузией, не успеет произойти). Задержка пролета малой доли носителей, вызванная редкими случаями освобождения из глубоких ловушек, по-видимому, приводит к появлению медленно спадающего „хвоста“ при больших временах (см. рис. 3, b). Численные оценки показывают, что условие $t_{tr} > \langle t_{rel} \rangle$ при рассмотренных комбинациях параметров может быть выполнено лишь в случае $E_0/kT = 3$, $N = 100$, $eFa/kT = 0.1$ (слабое поле). Именно в этом случае получено удовлетворительное согласие с аналитической теорией для бесконечной среды (см. рис. 5).

4. Заключение

Численным моделированием установлено, что даже в случае квазиравновесного (больцмановского) начального распределения носителей заряда по энергии конечность размеров образца существенно влияет на зависимость коэффициента диффузии и подвижности от энергетического беспорядка, температуры и напряженности поля. С другой стороны, даже при столь малых значениях толщины слоя транспорт все же можно описывать постоянными (не зависящими от времени) коэффициентом диффузии и подвижностью (с некоторыми

ограничениями, указанными выше). Дрейфовая подвижность значительно возрастает с уменьшением толщины пленки L , что необходимо учитывать при численном моделировании процессов переноса в тонких ($L < 100$ нм) слоях. Убывание подвижности с ростом L подчиняется степенному закону, что можно ошибочно интерпретировать как проявление дисперсионного транспорта с дисперсионным параметром, слабо зависящим от температуры. В зависимости от степени беспорядка, напряженности поля и толщины слоя, отношение коэффициента диффузии к дрейфовой подвижности может отличаться от соотношения Эйнштейна как в сторону увеличения (стимулированная полем диффузия), так и в сторону уменьшения, что обусловлено особенностями транспорта при малых значениях толщины. Толщина слоя является необходимым параметром переноса даже при квазиравновесном начальном распределении носителей заряда по энергии.

Список литературы

- [1] S. Scheinert., G. Paasch. Phys. Status Solidi A, **201**, 1263 (2004).
- [2] R.H. Friend, R.W. Gymer, A.B. Holmes, J.H. Burroughes et al. Nature, **397**, 121 (1999).
- [3] М. Поуп, Ч. Свенберг. *Электронные процессы в органических кристаллах* (М., Мир, 1985).
- [4] H. Bässler. Phys. Status Solidi B, **175**, 15 (1993).
- [5] V.R. Nikitenko, H. von Seggern, H. Bässler. J. Phys.: Condens. Matter, **19**, 136 210 (2007).
- [6] В.Р. Никитенко, А.П. Тютнев. ФТП, **41**, 1118 (2007).
- [7] Y.F. Huang, A.R. Inigo, C.C. Chang, K.C. Li, C.F. Liang, C.W. Chang, T.S. Lim, S.H. Chen, J.D. White, U.S. Jeng, A.C. Su, Y.S. Huang, K.Y. Peng, S.A. Chen, W.W. Pai, C.H. Lin, A.R. Tameev, S.V. Novikov, A.V. Vannikov, W. Fann. Adv. Funct. Mater. **17**, 2902 (2007).
- [8] S.V. Novikov, D.H. Dunlap, V.M. Kenkre, P.E. Parris, A.V. Vannikov. Phys. Rev. Lett., **81**, 4472 (1998).
- [9] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников* (М., Наука, 1979).
- [10] И.П. Звягин. *Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках* (М., МГУ, 1984).
- [11] H. Bässler. Phys. Status Solidi B, **107**, 9 (1981).
- [12] V.R. Nikitenko, H. von Seggern. J. Appl. Phys., **102**, 103 708 (2007).
- [13] Л.Д. Ландау, Е.М. Лившиц. *Электродинамика сплошных сред* (М., Наука, 1992).
- [14] В.Р. Никитенко, А.П. Тютнев, Н.А. Королёв. ФТП, **43**, 1507 (2009).
- [15] 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).
- [16] F.V. Nenashev, F. Jansson, S.D. Baranovskii, R. Österbacka, A.V. Dvurechenskii, F. Gebhard. Phys. Rev. B, **81**, 114 204 (2010).

Редактор Л.В. Шаронова

Quasi-equilibrium hopping drift and field-stimulated diffusion in very thin layers of organic materials

N.A. Korolev, V.R. Nikitenko, D.V. Ivanov

National Research Nuclear University „MEPhI“,
115409 Moscow, Russia

Abstract Hopping transport (drift and diffusion) of charge carriers is studied by means of Monte Carlo numerical simulation in very thin (less than 100 molecular layers) films of organic semiconductors and dielectrics, providing quasi-equilibrium initial energy distribution. Effect of the film thickness, energetic disorder and electric field strength on the drift mobility and diffusion coefficient is analyzed. Mobility decreases sufficiently with the increase of film thickness by a power law. The value of a field-stimulated diffusion coefficient varies considerably from previous results, obtained for thick films. These circumstances should be accounted for in the analyses of experimental data.