

На правах рукописи

**Королев Николай Анатольевич**

**НЕРАВНОВЕСНЫЙ ПРЫЖКОВЫЙ ПЕРЕНОС И БЛИЗНЕЦОВАЯ  
РЕКОМБИНАЦИЯ В ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ**

01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени кандидата  
физико-математических наук

Автор:



Москва – 2013

Работа выполнена в Национальном исследовательском ядерном университете  
«Московский инженерно-физический институт»

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ: Никитенко Владимир Роленович,  
доктор физико-математических наук,  
профессор, НИЯУ МИФИ

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ: Новиков Сергей Витальевич,  
доктор физико-математических наук,  
ведущий научный сотрудник,  
Институт физической химии и электрохимии  
РАН, г. Москва

Ихсанов Ренат Шамильевич,  
кандидат физико-математических наук,  
ведущий научный сотрудник,  
ФГУП «НИИ Приборов» Госкорпорации  
«Росатом»

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ: Московский институт электроники и  
математики Национального исследовательского  
университета «Высшая школа экономики»,  
г. Москва

Защита состоится «20» марта 2013 г. в 16 час. 30 мин.  
на заседании диссертационного совета Д 212.130.04 в НИЯУ МИФИ  
по адресу: 115409, Москва, Каширское шоссе, 31.

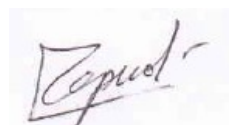
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЯУ МИФИ.

Автореферат разослан «14» февраля 2013 г.

Просим принять участие в работе совета или прислать отзыв в одном  
экземпляре, заверенном печатью организации, по адресу НИЯУ МИФИ.

Ученый секретарь диссертационного совета

д.ф.-м.н., профессор



И. И. Чернов

## **Актуальность темы**

Органические полупроводники и диэлектрики применяются во многих электронных приборах – это светодиоды, устройства памяти, транзисторы, лазеры, ксерографические и фотовольтаические устройства. Преимущество органических материалов перед неорганическими в их эластичности, легкости, возможности получения необходимых параметров путем введения примесей.

В основе работы электронных устройств лежит явление переноса (транспорта) носителей заряда в неупорядоченных полупроводниковых и диэлектрических средах. В отличие от обычных неорганических полупроводников, транспорт носителей заряда в таких средах является прыжковым. Методы исследования таких материалов связаны с генерацией в них избыточных носителей заряда: это может быть как фото- либо радиационная генерация электрон-дырочных пар в приэлектродном или во всем исследуемом слое материала, так и инжекция носителей заряда с электродов. Начальное энергетическое распределение избыточных носителей заряда в случае высокой энергии генерирующего излучения является сильно неравновесным. Равновесие устанавливается в процессе транспорта носителей и происходит спустя некоторое время после импульса генерации. Исследование особенностей транспорта, упомянутых выше, еще не завершено, что делает тему диссертации актуальной.

## **Цель диссертации**

Выполнить численными методами детальное исследование характеристик прыжкового транспорта и особенностей близнецовой рекомбинации носителей заряда в органических полупроводниках на малом пространственном масштабе, когда существенна дискретность среды и неприменимы стандартные аналитические подходы.

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

проведен анализ полевой диффузии, необходимый для корректного описания аномальной дисперсии переходного тока, измеряемого времяпролетным

методом;

исследована зависимость кинетики близнецовой рекомбинации от начального разделения пары, относительной концентрации и глубины энергетического распределения ловушек;

проведен анализ влияния толщины пленки, энергетического беспорядка и напряженности приложенного электрического поля на дрейфовую подвижность и коэффициент диффузии носителей заряда.

### **Научная новизна**

1. Установлено, что учет явления полевой диффузии необходим для описания аномальной дисперсии переходного тока, измеряемого времяпролетным методом, в неупорядоченных материалах с прямоугольным и моноэнергетическим распределением ловушек.
2. Определены пределы применимости диффузионно-дрейфового приближения к теоретическому описанию нестационарных процессов близнецовой рекомбинации как при отсутствии, так и при наличии электрического поля.
3. Впервые показано, что подвижность носителей заряда убывает по степенному закону, а коэффициент стимулированной полем диффузии возрастает с ростом толщины образца в условиях квазиравновесной генерации.

### **Научная и практическая ценность**

1. Результаты работы позволяют дать ряд обоснованных рекомендаций, необходимых для предсказательного моделирования характеристик тонкопленочных органических светодиодов и фотовольтаических элементов. В частности, зависимость подвижности и коэффициента диффузии от толщины слоя образца, а также установленные закономерности кинетики близнецовой рекомбинации, будут учитываться

при создании программного комплекса, который разрабатывается в ходе выполнения ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологической политики России на 2007-2013 гг.», гос. контракт 16.523.11.3004.

2. Проведенный анализ аномальной дисперсии во временных зависимостях переходного тока необходим для корректного определения дрейфовой подвижности и коэффициента диффузии носителей заряда в экспериментах по измерению времени пролета и нестационарной радиационной электропроводности. Результаты можно применить в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе РАН (Санкт-Петербург), Московском институте электроники и математики Национального исследовательского университета «Высшая школа экономики».

### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Результаты расчетов критических значений параметра ( $\beta = [U(r_0) - U(r_0 - a_0)] / kT \approx r_c a_0 / r_0^2 + e F a_0 / kT$ ), определяющего количественную применимость диффузионно-дрейфового приближения к теоретическому анализу временных зависимостей вероятности выживания близнецовых пар, темпа рекомбинации и нестационарной электропроводности, применительно к исследованию базовых процессов в органической фотовольтаике.
2. Выявленные закономерности кинетики близнецовой рекомбинации в условиях прыжкового переноса «близнецов» в случае, когда начальное разделение пары сравнимо с длиной прыжка.
3. Физическую модель стимулированной полем диффузии, способную описать аномальную дисперсию сигналов переходного тока для различных распределений ловушек.
4. Полученные закономерности изменения дрейфовой подвижности и

коэффициента диффузии с ростом толщины пленки, обусловленные перколяционным характером прыжкового транспорта.

### **Апробация работы**

Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях и семинарах: XVII Международное совещание «Радиационная физика твердого тела» (Севастополь, 2007); XII Международная конференция «Физика диэлектриков» (Диэлектрики-2011, Санкт-Петербург); Научная сессия МИФИ-2008; Научная сессия НИЯУ МИФИ-2009.

### **Публикации**

Материалы, отражающие основное содержание диссертации, изложены в 8 научных публикациях, из которых 4 – в журналах, входящих в перечень ВАК.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, приложения и библиографии. Работа изложена на 108 страницах, содержит 28 рисунков, 8 таблиц и список цитируемой литературы из 81 наименований.

### **Основное содержание работы**

Во **введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель работы и решаемые задачи, указаны научная новизна, практическая ценность результатов диссертации, основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** дан обзор литературы по проблемам неравновесного прыжкового транспорта, который содержит описание основных теоретических концепций, моделей и экспериментальных методов исследования транспорта и рекомбинации в органических полупроводниках и диэлектриках.

Классические представления зонной теории к таким материалам, как правило, не применимы. Электронные и дырочные состояния определяются состо-

ниями носителей на отдельных органических молекулах. Оценка ширины зоны делокализованных состояний дает величину порядка 0,01 эВ, которая значительно меньше характерного масштаба энергетического беспорядка (0,1 эВ). Поэтому все состояния локализованы. Глубокие состояния, на которых носитель проводит большую часть времени, можно рассматривать как ловушки для носителей заряда.

Основными характеристиками электронного транспорта являются подвижность и коэффициент диффузии, одним из способов определения которых является времяпролетная методика. Форма кривой переходного тока определяет различный характер транспорта носителей. Если наблюдается плато, говорят о нормальном (равновесном, гауссовом) (рис. 1, кривая 1) транспорте. Часто наблюдают бесструктурное (без особенностей в линейном масштабе) убывание переходного тока. В этом случае говорят о дисперсионном транспорте. Вместе с тем наблюдаются сигналы переходного тока, имеющие промежуточный характер (кривая 2 на рис. 1): есть плато, а далее следует участок аномально длительного спада сигнала, который свидетельствует об аномальной дисперсии координат носителей. Эта дисперсия объясняется явлением полевой диффузии. Однако, до сих пор не ясно, применимо ли теоретическое описание данного явления к другим типам энергетического распределения ловушек, кроме гауссовского, и если да, то при каких условиях.

Известные аналитические модели, основанные на теории перколяции, показывают, что пути протекания тока образуют сетку с характерным размером (радиус корреляции), который при сильном беспорядке может быть много больше длины прыжка, т. е. 10 нм и больше. Поэтому следует ожидать, что подвижность и коэффициент диффузии для слоев с толщиной, сравнимой с радиусом корреляции (а именно такие слои, толщиной менее 100 нм, применяются в органических светодиодах и фотовольтаических элементах), могут зависеть от толщины и значительно отличаться от значений, измеряемых времяпролетным методом для более толстых (несколько микрометров) слоев. Однако, это обстоятельство до сих пор игнорировалось при моделировании

переноса носителей в рабочих слоях органических светодиодов.

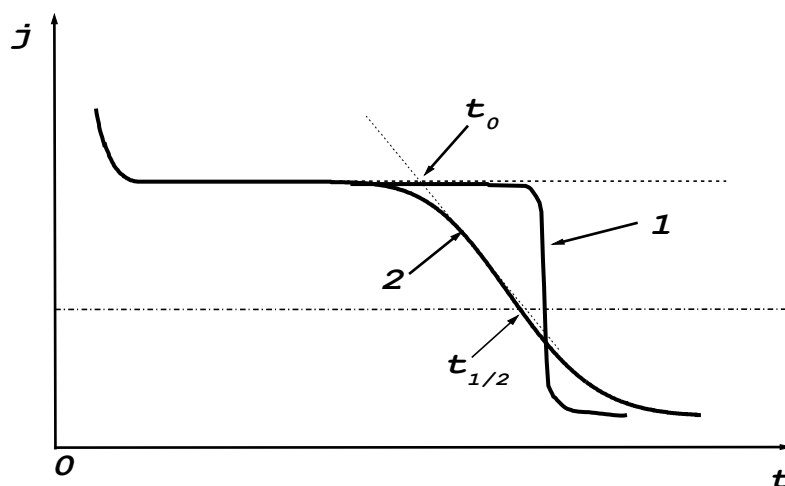


Рис. 1. Зависимости переходного тока от времени. 1 – нормальный (гауссовый) транспорт; 2 – дисперсионный транспорт;  $t_0$  – время окончания плато,  $t_{1/2}$  – время полуспада тока.

Генерация носителей заряда (электронов и дырок) во многих органических материалах проходит через стадию образования геминальных (близнецовых) пар, связанных кулоновским взаимодействием. Диффузионно-дрейфовый подход (модель Онзагера) широко применяется для теоретического анализа как вероятности разделения пар, так и нестационарных процессов, контролируемых геминальной рекомбинацией. Такой аналитический подход применим при достаточно большом (в сравнении с длиной прыжка) начальном разделении пары  $r_0$ . Если же  $r_0$  сравнимо с длиной прыжка, что типично при фотогенерации, необходимо применять численное моделирование, чтобы исследовать особенности кинетики геминальной рекомбинации и проверить справедливость результатов, полученных ранее аналитическими методами.

Таким образом обзор литературы показывает необходимость теоретического моделирования зависимости подвижности носителей заряда, коэффициента диффузии и кинетики геминальной рекомбинации в неупорядоченных органических материалах для случая, когда толщина слоя или начальное разделение геминальной пары сравнимы с характерным размером



перколяционного кластера.

Во **второй главе** проведен анализ влияния полевой диффузии, необходимый для корректного описания аномальной дисперсии переходного тока, измеряемого времяпролетным методом (ВПМ). Используя зависимость переходного тока от времени, можно охарактеризовать ширину наблюдаемого «хвоста» параметром

$$W = (t_{1/2} - t_0) / t_{1/2} = \sqrt{\pi D / \mu F_0 L}, \quad (1)$$

который определяют из ВПМ, а далее находят отношение  $D / \mu$ . В случае достаточно сильного поля  $D / \mu \sim F^2$  и  $D / \mu \gg kT / e$ , т. е. наблюдается аномальное расплывание пакета носителей (полевая диффузия). Такой режим переноса носителей представляет собой квазиравновесный транспорт. Эффект полевой диффузии возникает вследствие роста энергетического беспорядка, который вызывает дисперсию времен освобождения носителей с ловушек, что в конечном итоге проявляется в росте дисперсии координат. Полный коэффициент диффузии,  $D = D_T + D_{F0}$ , состоит из обычного коэффициента диффузии,  $D_T$ , и коэффициента полевой диффузии

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

где  $\langle t_{rel} \rangle$  – среднее время освобождения носителя с ловушек, определяемое выражением

$$\langle t_{rel} \rangle = \int_0^{\infty} dE g_{occ}(E) t_{rel}(E), \quad (3)$$

$t_{rel}(E) = \nu_0^{-1} \exp(E / kT)$  – время освобождения носителя с ловушки с энергией  $E$ ,  $\nu_0$  – частотный фактор попыток освобождения. В уравнении (3)

$$g_{occ}(E) = g(E) \exp(E / kT) / \int_0^{\infty} dE g(E) \exp(E / kT) \quad (4)$$

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

В настоящей работе предложен способ определения характерной ширины энергетического распределения ловушек  $\sigma$ . А именно, по найденным

из времяпролетного эксперимента (при известных  $\mu$  и  $F_0$ ) значениям  $D_{F_0}$  (2), строятся зависимости  $\langle t_{rel} \rangle$  от температуры, по которым в предположении гауссового распределения ловушек определяется  $\sigma$ .

В работе выполнено сравнение с точными результатами для времяпролетного тока, которые были получены для моноэнергетического и равномерного распределений ловушек. По полученным зависимостям вычислены коэффициенты полевой диффузии. Показано хорошее согласие с теоретическими значениями для данных распределений. 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 при меньших временах, когда подвижность уже постоянна, но коэффициент полевой диффузии изменяется со временем (квазидисперсионный режим). В предшествующий период транспорт является дисперсионным.

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:  $t \gg \langle t_{rel} \rangle$ . Обычной диффузией можно пренебречь в сравнении с полевой, если  $F_0 > \sqrt{k T / (e \mu \langle t_{rel} \rangle)}$ , т. е. напряженность поля достаточно велика.

В третьей главе исследован эффект дискретности среды в органическом

кристалле, т. е. в системе без пространственного и энергетического беспорядка, и были получены зависимости вероятности выживания и темпа рекомбинации носителей заряда от времени как в отсутствие внешнего электрического поля, так и при его наличии. Установлены критерии применимости диффузионно-дрейфового приближения по отношению к данным величинам. Исследована зависимость тока поляризации геминальных пар (ГП) от времени при наложении внешнего однородного электрического поля, и показано, что появление отрицательных токов возможно и при нарушении диффузионно-дрейфового приближения, а также уточнена область параметров, где существует данный эффект. При исследовании зависимости кинетики вероятности выживания, темпа рекомбинации, тока поляризации геминальных пар в неупорядоченных полимерах от начального разделения пары, относительной концентрации, температуры, глубины энергетического распределения ловушек и напряженности приложенного электрического поля, установлены пределы применимости аналитической теории, основанной на диффузионно-дрейфовом описании движения электрона и дырки ГП в режиме дисперсионного транспорта.

Для решения поставленных задач было применено численное моделирование по методу Монте-Карло. В центре рассматриваемого объема в начальный момент времени на расстоянии  $r_0$  от неподвижной дырки появляется электрон. Начальное положение электрона определяется случайным образом, обеспечивая однородное угловое распределение по сфере радиуса  $r_0$ . Движение электрона осуществляется путем прыжков по узлам кубической решетки, при этом часть узлов являются ловушками, энергия которых  $E$  распределена экспоненциально. Наиболее вероятны прыжки между ближайшими узлами. Вычисления повторяются от 10000 до 30000 раз, в зависимости от моделируемой величины.

Моделирование показало, что в отсутствие пространственного и энергетического беспорядка скорость рекомбинации  $R(t)$ , определяемая темпом убывания вероятности выживания,  $-\Omega(t)/dt$ , еще более чувствительна к дискретности среды, чем вероятность выживания (рис. 2). Уже при  $\beta \geq 0,4$  сдвиг  $R(t)$  вправо по оси  $t$  относительно зависимости, полученной в

диффузионно-дрейфовом приближении, достигает двух раз. При больших временах зависимость  $R(t)$  менее чувствительна к росту постоянной решетки.

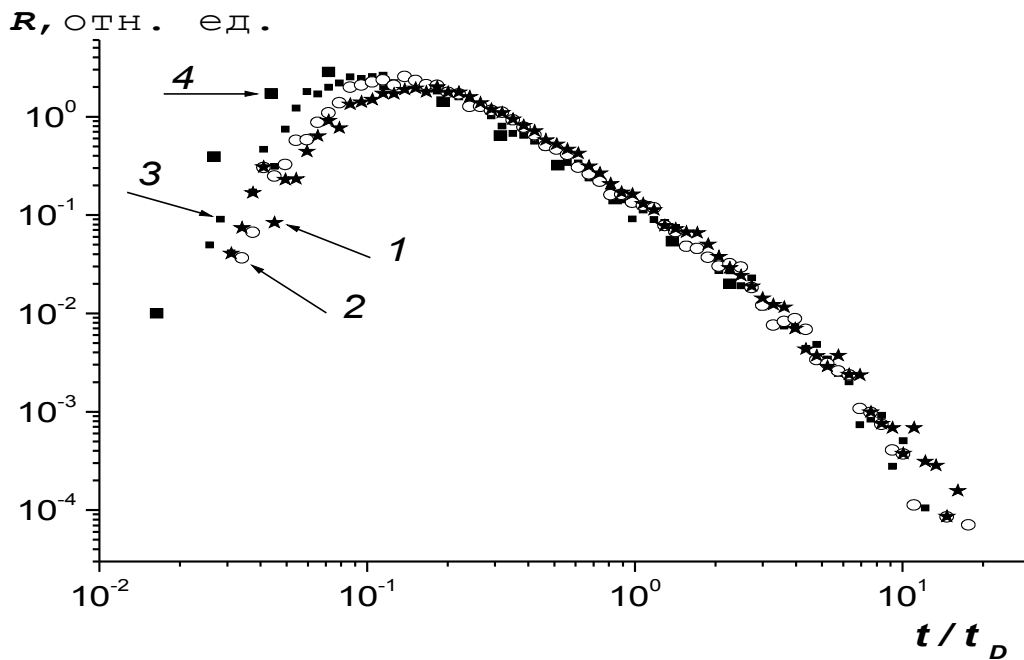


Рис. 2. Зависимость скорости рекомбинации носителей заряда от нормированного времени при отсутствии беспорядка. Электрическое поле  $F_0 = 2,3 \cdot 10^6$  В/м. Параметр  $\beta$  равен: 0,45 (1), 0,29 (2), 0,18 (3). Радиус Онзагера  $r_c = 22,2$  нм, начальное разделение  $r_0 = 0,5r_c$ ,  $t_D = r_c^2 / 4D$ . Параметр  $a_0$  равен: 1,5 (1), 1,0 (2), 0,64 (3); 4 – данные работы К.М. Нонг, J. Noolandi (1978) для тех же значений общих параметров.

Как было показано в литературе, характер временной зависимости тока поляризации геминальных пар,  $j(t)$ , определяется в рамках диффузионно-дрейфового приближения единственным параметром  $x_0 = r_0/r_c$ , если внешнее поле достаточно слабое, т. е.  $e F_0 r_c / k T < 1$ . Если  $x_0 > x_0^{kp} \approx 0,16$ , ток убывает между начальным и конечным постоянными значениями:  $j_{init}$  и  $j_{init} \cdot \Omega(\infty)$ , оставаясь положительным. В обратном случае,  $x_0 \leq x_0^{kp}$  (кривая 4 на рис. 3), переходный ток меняет знак, т.е. существует интервал времени, на котором ток направлен против внешнего поля. Причина такого поведения состоит в том, что электроны, подходящие к центру рекомбинации против внешнего поля, рекомбинируют в среднем быстрее, чем те, которые движутся в противоположном направлении. Именно последние определяют зависимость  $j(t)$

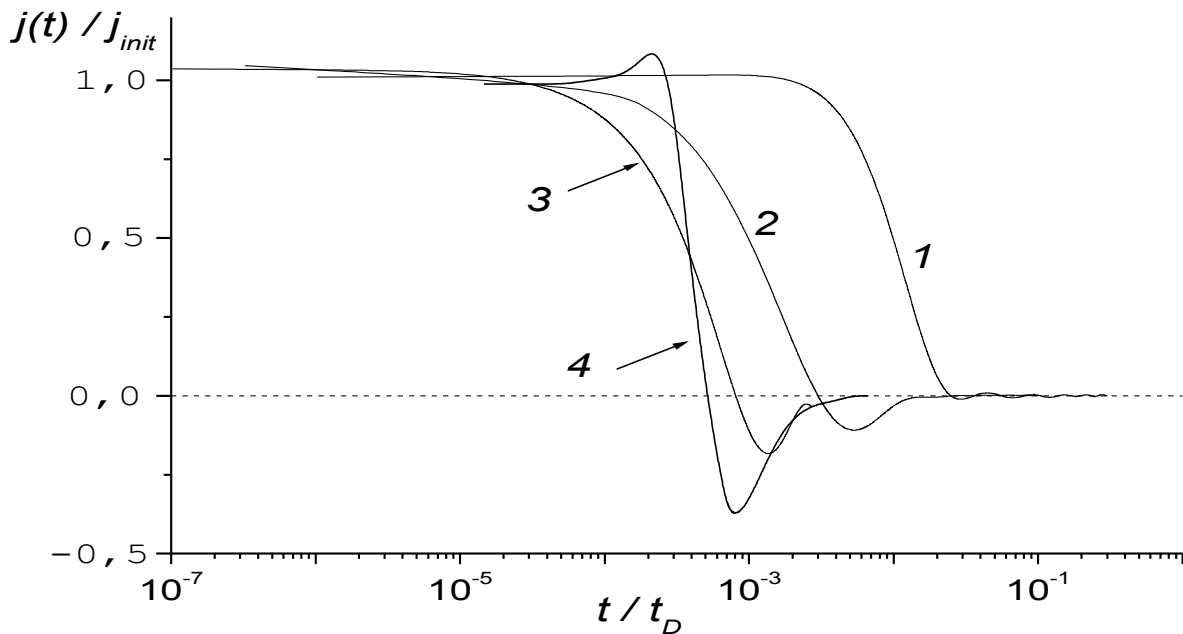


Рис. 3. Зависимость тока поляризации геминальных пар от нормированного времени. Электрическое поле  $F_0 = 7 \cdot 10^6$  В/м. Параметры  $a_0$ ,  $r_0$  и  $r_c$  (все в нм), а также  $\beta$  равны 1; 2; 28,1 и 14,1 (1); 1; 4; 56,2 и 5,2 (2); 0,1; 2; 28,1 и 0,8 (3); 4 – результаты работы Р.Ш. Ихсанова и др. (Химическая физика, 2008) для  $r_0 = 2$  нм и  $r_c = 28,1$  нм;  $t_D = r_c^2 / 4D$ .

до тех пор, пока подавляющее большинство пар не рекомбинирует либо не разделится. В дальнейшем  $j \approx j(\infty) > 0$ .

Очевидно, характер зависимости  $j(t)$ , описанный выше, справедлив и в случае прыжкового транспорта при достаточно малой постоянной решетки (кривые 2 и 3 на рис. 3). Более того, различие с результатом диффузионно-дрейфового приближения не превышает двух раз при  $\beta \leq 0,8$  (кривые 3 и 4). Однако при увеличении  $\beta$  временной интервал отрицательного тока сокращается и в итоге исчезает совсем (рис. 3, кривая 1). Таблица показывает зависимость максимального значения  $r_0^{\max} / r_c$ , при котором еще существует отрицательный ток, от параметра  $\beta$ . Видно, что с ростом последнего величина  $r_0^{\max} / r_c$  значительно уменьшается. В таблице приведены также соответствующие значения  $a_0$ .

Полученные результаты подтверждают сделанный другими исследователями вывод о том, что отклонения физических величин, характеризующих геминальную рекомбинацию, от предсказаний диффузионно-дрейфового приближения определяются значением параметра  $\beta$ . При  $\beta < \beta_{кр}$  величина

отклонений от результатов диффузионно-дрейфового приближения не превышает двух раз. Значения  $\beta_{кр}$  несколько различаются в зависимости от того,

Таблица. Зависимость  $r_0^{max}/r_c$  от  $\beta$  для  $r_c=28,1$  нм.

$\beta$	$r_0^{max}/r_c$	$a_0$ , нм
2	$0,17 \pm 0,02$	1,19
4	$0,13 \pm 0,02$	1,24
6,5	$0,11 \pm 0,02$	1,24

какая именно физическая величина рассматривается. Так,  $\beta_{кр} = 0,4; 0,5$  и  $0,8$  в случае вычислений  $R(t)$ ,  $\Omega(t)$  и  $j(t)$  соответственно. В частности, для типичных значений  $a_0 = 0,64$  нм и  $r_c = 28,1$  нм, приведенных в литературе, можно говорить о количественной применимости диффузионно-дрейфового приближения для вычислений тока поляризации при  $r_0 > 5$  нм.

Зависимости вероятностей выживания от времени в неупорядоченных полимерах,  $\Omega(t)$ , приведены на рис. 4.

Результаты численного моделирования кинетики близнецовой рекомбинации показали, что применимость аналитической модели, основанной на приближении диффузионно-дрейфового движения „близнецов“ в режиме дисперсионного транспорта, ухудшается с уменьшением концентрации ловушек. Зависимость вероятности выживания  $\Omega(t)$  (тем более темпа рекомбинации  $R(t)$ ) при любых временах нельзя описать одной и той же величиной  $\mu_0\tau_0$ , где  $\mu_0$  и  $\tau_0$  – соответственно подвижность и время жизни носителя в проводящем состоянии. Тем не менее вероятность выживания и темп рекомбинации хорошо описываются известной аналитической моделью на длительном интервале времени.

Темп рекомбинации  $R(t)$  в рассматриваемой области параметров, согласно данным численного моделирования, слабо зависит от концентрации ловушек и температуры вблизи максимума, особенно при малых значениях начального

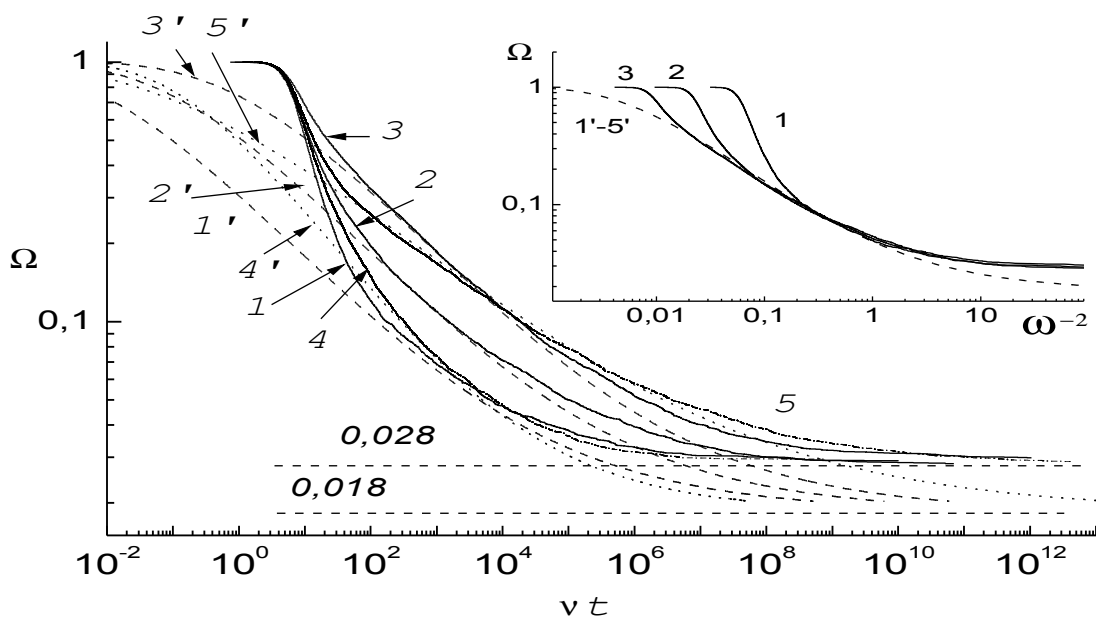


Рис. 4. Зависимости вероятности выживания от времени, обезразмеренной величиной  $\nu=4,54 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$  при  $r_0/r_c=0,25$ : сплошные кривые – результат численного моделирования, штриховые – результат аналитического расчета. Относительная концентрации ловушек  $c$ : 0,01 (1, 1'), 0,03 (2, 2'), 0,09 (3, 3'),  $\alpha=kT/E_0=0,4$  – дисперсионный параметр,  $E_0$  – глубина экспоненциального распределения ловушек. (4, 4') –  $\alpha=0,5$ ;  $c=0,03$ ; (5, 5') –  $\alpha=0,3$ ;  $c=0,03$ . На вставке – вероятности выживания в зависимости от безразмерной величины  $\omega^{-2}(t)=D_0\tau(t)/r_c^2$ .

разделения, поскольку при столь малых временах в основном рекомбинируют носители, избежавшие захвата на ловушки. Наиболее значимыми параметрами при малых временах являются отношения характерных длин  $r_0/a_0$  и  $r_c/a_0$ , включающие типичную длину прыжка.

Подтвержден результат аналитической модели, согласно которому в предельном случае слабого внешнего поля отрицательный ток существует при значениях  $r_0/a_c < 0,16$ . Моделирование методом Монте-Карло позволило установить границы области существования отрицательного тока, даже если внешнее поле нельзя считать слабым. При превышении определенного критического значения внешнего поля отрицательный ток исчезает.

В четвертой главе методом Монте-Карло исследована зависимость подвижности и коэффициента диффузии носителей заряда от толщины слоя в

квазиравновесном режиме транспорта, возникающая на масштабе, сравнимом с радиусом корреляции (характерный масштаб ячеек перколяционного кластера),  $L < 100$  нм, в рамках модели гауссовского беспорядка при комнатной температуре и типичном масштабе среднеквадратичной вариации гауссовского распределения прыжковых центров  $\sigma \approx 0,1$  эВ.

Зависимость подвижности носителей заряда от числа молекулярных слоев  $N$  представлена на рис. 5 для случая трехмерной проводимости. Подвижность убывает с возрастанием толщины образца, особенно при слабом поле, и тем значительнее, чем больше беспорядок. Различие двумерной и трехмерной подвижности носителей невелико, хотя и возрастает с ростом энергетического беспорядка.

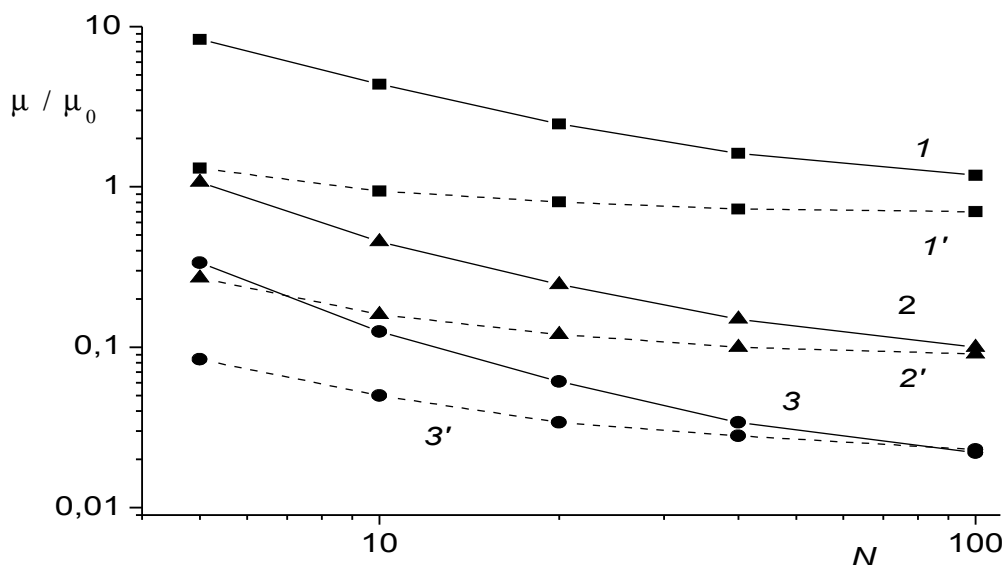


Рис. 5. Зависимость нормированной подвижности носителей заряда от числа молекулярных слоев  $N$ . Подвижность нормирована на величину  $\mu_0 = (e/kT)va^2$ ,  $T=300$  К. Значения параметров:  $eFa/kT=0,1$  (1, 2, 3); 1,0 (1', 2', 3');  $E_1/kT=0,4$  (1, 1'); 3,0 (2, 2'); 4,0 (3, 3').

При наибольшем рассмотренном значении  $E_1/kT=4,0$ , где  $E_1 = \sigma\sqrt{2}$ , 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 носителей установилось. Величина подвижности при любом значении  $N$  закономерно убывает с ростом энергетического беспорядка, однако при малых зна-



чениях  $N$  подвижность не возрастает, а убывает при возрастании напряженности поля (ср. кривые  $1$  и  $1'$ ,  $2$  и  $2'$ ,  $3$  и  $3'$ ). Это тенденция (которая ослабевает с возрастанием как беспорядка, так и толщины слоя) обусловлена насыщением дрейфовой скорости,  $V = \mu F$ , при  $eFa/\sigma \geq 1$ . В этом случае дрейф нельзя рассматривать как «малую поправку» к диффузионному движению (прыжки назад подавлены электрическим полем). Предельное значение подвижности при большой толщине и слабом поле близко к известной величине  $\mu_{\infty} = \mu_0 \exp -[(2/9)(E_0/kT)^2]$  (Н. Bäessler, 1993). Надо заметить, что начальное распределение носителей по энергии является квазиравновесным, тем самым влияние неравновесности на транспорт практически исключено. Убывание подвижности носителей полностью связано с перколяционным характером прыжкового транспорта. Другими словами, вероятность встретить глубокое состояние и «застрять» на нем значительно убывает с уменьшением толщины слоя, что ведет к росту дрейфовой подвижности.

Зависимость отношения  $D/\mu$  от всех параметров показана на рис. 6 для случая трехмерной проводимости (в случае двумерной проводимости результаты качественно те же). Соотношение  $D/\mu < kT/e$  при слабом беспорядке и поле (см. кривые  $1$  и  $2$  на рис. 6) обусловлено аномально большими значениями дрейфовой подвижности при малых толщинах, как это обсуждалось выше (ср. кривые  $1$ ,  $2$  на рис. 5 и 6). Напротив, при сильном поле и достаточно большом беспорядке (см. кривые  $2'$  и  $3'$ )  $D/\mu \gg kT/e$  дисперсия создается в основном стимулированной полем диффузией. Наложение двух факторов, указанных выше, может привести и к достаточно хорошей применимости соотношения Эйнштейна даже при малых толщинах (кривая  $1'$ ).

Таким образом, 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

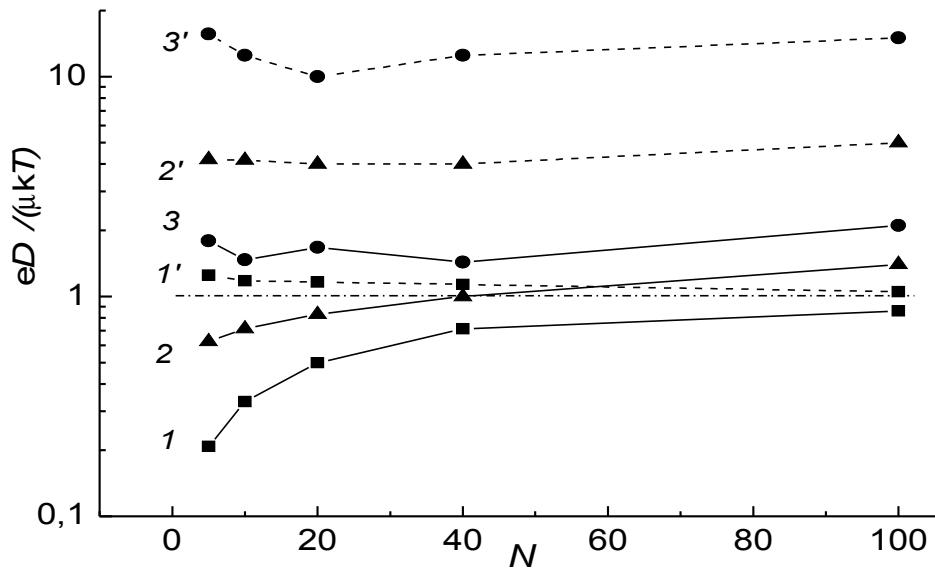


Рис. 6. Зависимость нормированного полного коэффициента диффузии носителей заряда от числа молекулярных слоёв. Нумерация кривых и значения параметров те же, что на рис. 5. Штрихпунктирная прямая показывает значение  $eD/\mu kT=1$ .

столь малых значениях толщины слоя транспорт все же можно описывать постоянными (не зависящими от времени) коэффициентом диффузии и подвижностью (во всяком случае, при  $L > 10 a_0$ ). 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  $\mu(L) = \mu_\infty + \mu_\infty (L/L_0)^{-\beta}$ . 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, так и в сторону уменьшения, что обусловлено особенностями транспорта носителей при малых значениях толщины. Толщина слоя, таким образом, является необходимым параметром для описания переноса даже при квазиравновесном начальном распределении носителей заряда по энергии.

## **Основные выводы**

1. Выполнено численное моделирование близнецовой рекомбинации методом Монте-Карло и впервые определены пределы применимости диффузионно-дрейфового приближения к описанию нестационарных процессов, контролируемых близнецовой рекомбинацией.
2. Показано, что при нарушении диффузионно-дрейфового приближения эффект отрицательного тока поляризации геминальных пар сохраняется, и определена область существования этого эффекта при произвольных значениях напряженности поля и температуры.
3. Установлено, что начальная кинетика темпа рекомбинации близнецовых пар слабо зависит от температуры и относительной концентрации ловушек в случае достаточно малого начального разделения пар.
4. При сравнении с точными аналитическими решениями, полученными для модельных распределений ловушек (прямоугольного и моноэнергетического), показана хорошая применимость приближения полевой диффузии к описанию переходных токов во времяпролетных экспериментах.
5. Установлено, что перколяционный характер дисперсионного транспорта приводит даже в квазиравновесных условиях генерации к значительному убыванию дрейфовой подвижности и возрастанию коэффициента диффузии по степенным законам, если толщина слоя не слишком велика в сравнении с характерным масштабом ячеек перколяционного кластера. Это обстоятельство следует учитывать при предсказательном численном моделировании светодиодов и других устройств тонкопленочной органической электроники.

## **Основные публикации по теме диссертации**

1. Н.А. Королев, В.Р. Никитенко, А.П. Тютнев, В.С. Саенко, Е.Д. Пожидаев. Прыжковая кинетика геминальной рекомбинации в органических кристаллах. – Химическая физика, 2009, т. 28, № 7, с. 49–54.

2. В.Р. Никитенко, А.П. Тютнев, Н.А. Королев. Полевая диффузия и неравновесный электронный транспорт в полимерах. – Физика и техника полупроводников, 2009, т. 43, вып. 11, с. 1507–1514.
3. Н.А. Королев, В.Р. Никитенко, А.П. Тютнев. Численное моделирование нестационарной близнецовой рекомбинации в полимерах. – Физика и техника полупроводников, 2010, т. 44, вып. 7, с. 943–949.
4. Н.А. Королев, В.Р. Никитенко, Д.В. Иванов. Квазиравновесный прыжковый дрейф и стимулированная полем диффузия в очень тонких слоях органических материалов. – Физика и техника полупроводников, 2011, т. 45, вып. 2, с. 235–240.
5. Н. А. Королев, В. Р. Никитенко, В.В. Агапов, А.П. Тютнев. Переходный ток в полимерах в условиях предельного заполнения экспоненциально распределенных ловушек. – В сб.: Труды XVII Междунар. совещания «Радиационная физика твердого тела», Севастополь, 2007, с. 257–261.
6. В. Р. Никитенко, Н. А. Королев, К.В. Марченков, А.П. Тютнев. К вопросу о критериях реализации квазиравновесного транспорта в полимерах. – В сб.: Труды XVII Междунар. совещания «Радиационная физика твердого тела», Севастополь, 2007, с. 262–266.
7. Н.А. Королев, В.Р. Никитенко, А.П. Тютнев. Моделирование нестационарной близнецовой рекомбинации в полимерах методом Монте-Карло. – В сб.: Материалы XII Международной конференции «Физика диэлектриков», С.-Петербург, 2011, т. 1, с. 86–89.
8. Н.А. Королев, В.Р. Никитенко. Прыжковая кинетика близнецовой рекомбинации в органических кристаллах. – В сб.: Труды научной сессии МИФИ-2008, т. 4, с. 174–176.