

На правах рукописи



Санникова Наталия Андреевна

**Аналитическое моделирование инъекции и транспорта носителей заряда  
в тонких слоях органических материалов**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Москва – 2016

Работа выполнена в Национальном исследовательском ядерном университете  
«МИФИ»

Научный руководитель:	Стриханов Михаил Николаевич доктор физико-математических наук, ректор, профессор кафедры «Физика конденсированных сред» НИЯУ МИФИ
Научный консультант	Никитенко Владимир Роленович, доктор физико-математических наук, профессор кафедры «Физика конденсированных сред», НИЯУ МИФИ
Официальные оппоненты:	Тамеев Алексей Раисович, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, Институт физической химии и электрохимии РАН им. А. Н. Фрумкина, г. Москва Ихсанов Ренат Шамильевич, кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, НИИ Приборов ГК «Росатом», г. Лыткарино
Ведущая организация:	Московский институт электроники и математики НИУ ВШЭ

Защита диссертации состоится «21» марта 2016 года в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д212.130.04 при НИЯУ МИФИ по адресу: 115409, Москва, Каширское шоссе, 31, тел. 323-91-67.

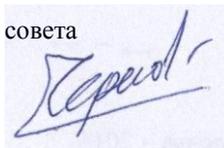
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЯУ МИФИ.

Автореферат разослан «\_\_» февраля 2016 г.

Просим принять участие в работе совета или прислать отзыв в двух экземплярах, заверенных печатью организации.

Ученый секретарь диссертационного совета

д.ф.-м.н., профессор



И.И. Чернов

## Общая характеристика работы

### Актуальность темы исследования

Органические материалы открывают новые горизонты для оптоэлектронных устройств в силу своей невысокой цены, малого удельного веса, а также механической гибкости и простоты изготовления. Решающую роль в таких устройствах, как светоизлучающие органические диоды, фотовольтаические устройства, полевые транзисторы, играют характеристики транспорта носителей заряда (подвижность и коэффициент диффузии). Синтезирование органических материалов с заданными характеристиками транспорта является ключевым для изготовления органических оптоэлектронных устройств. Однако до сих пор факторы, которые ограничивают подвижность носителей заряда в неупорядоченных органических пленках, являются дискуссионными.

В стремлении повысить эффективность органических материалов имеется тенденция к уменьшению толщины активных слоев, т.к. было замечено, что при уменьшении толщины слоя могут существенно изменяться транспортные характеристики органических материалов. Толщина таких органических слоев может быть порядка 10 нм. Вместе с тем, при моделировании часто используют значения подвижности и коэффициента диффузии носителей заряда, полученные из экспериментов для много более толстых слоев ( $> 1$  мкм).

Поэтому корректное описание инжекции и транспорта носителей заряда в тонких слоях имеет особенное значение для улучшения характеристик оптоэлектронных устройств.

В последнее время для ускорения промышленного проектирования органической электроники широко разрабатываются методы многомасштабного численного моделирования органических материалов и устройств. Одним из распространенных методов численного моделирования является метод Монте-Карло. Однако данный подход предъявляет высокие требования к вычислительным ресурсам, поскольку задача включает много параметров. Вообще, теория, начинающаяся с конкретной химической и геометрической структуры материала и количественно вычисляющая коэффициенты транспорта носителей заряда из первых принципов, является вычислительно сложной. Поэтому один из способов тестирования численных

решений – сравнение с результатами простой аналитической модели. Простые феноменологические модели, такие как гауссова модель беспорядка, формируют основы теоретического описания и моделирования транспорта носителей заряда в неупорядоченных органических полупроводниках.

### **Цель и задачи работы**

Целью данной работы явилось установление закономерностей транспорта носителей заряда в тонких неупорядоченных органических слоях и их инжекции с металлических электродов для повышения эффективности предсказательного моделирования характеристик органических слоев, применяемых в оптоэлектронных устройствах.

В соответствии с целью диссертационной работы были решены следующие задачи:

1. Проведена оценка применимости существующих аналитических и численных моделей инжекции и переноса носителей заряда к тонким органическим слоям.
2. Разработаны простые аналитические модели инжекции и переноса носителей заряда.
3. Проведено сравнение результатов расчетов, полученных с помощью разработанных аналитических моделей, с экспериментальными данными и данными моделирования методом Монте-Карло.

### **Научная новизна**

1. Впервые модифицированная концепция эффективного транспортного уровня применена для расчета зависимости подвижности носителей заряда от поля в органических неупорядоченных полупроводниках при различных температурах.
2. Впервые разработана аналитическая модель для учета влияния конечной толщины пленки на транспортные коэффициенты в условиях переходных (нестационарных) процессов в условиях квазиравновесной начальной генерации носителей заряда.
3. Впервые показано, что минимальная высота потенциального барьера на электродах, при которой эффектами объемного заряда можно пренебречь, зависит от толщины пленки органического материала и

значительно растет при ее увеличении, при этом значительно возрастая с ростом энергетического беспорядка.

4. Впервые разработана аналитическая модель тока инжекции в тонких слоях органических материалов, учитывающая эффект многократного отражения зеркальных зарядов. Определены пределы применимости модели Архипова, которая дает заниженные величины тока при малых значениях температуры, толщины слоя и приложенного напряжения.

### **Научная и практическая значимость работы**

Полученные в работе аналитические модели можно использовать в области предсказательного численного моделирования характеристик органических светодиодов, солнечных батарей и других оптоэлектронных устройств (предварительное определение оптимальных параметров, тестирование соответствующих численных моделей). Результаты можно применять в НИЯУ МИФИ, НИУ Высшая школа экономики, Физическом институте РАН им. П.В. Лебедева, Институте физической химии и электрохимии РАН им. А.Н. Фрумкина, Центре Фотохимии РАН, ООО «Кинтех Лаб».

Дальнейшим развитием аналитического моделирования переноса носителей заряда в тонких слоях органических материалов может быть анализ применимости концепции транспортного уровня в случае коррелированного беспорядка, а также применение других моделей для темпа переходов носителей между локализованными состояниями, кроме модели Миллера-Абрахамса.

### **Методология и методы исследования**

Для аналитического описания инжекции и транспорта использовались следующие феноменологические модели: модель гауссова беспорядка, концепция транспортного уровня, модель многократного захвата, модель Архипова для инжекции носителей.

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

1. Модифицированная концепция транспортного уровня носителей заряда, зависящего от поля, применимая к моделированию полевой зависимости подвижности в рамках модели гауссова беспорядка.
2. Аналитическая модель, которая предсказывает уменьшение дрейфовой подвижности с ростом толщины слоя органического материала в нестационарных условиях даже при квазиравновесной начальной генерации носителей, если толщина слоя сравнима с радиусом корреляции перколяционного кластера.
3. Аналитическая модель для расчета вольт-амперных характеристик слоя органического материала, которая самосогласованно учитывает дрейф, диффузию, энергетический беспорядок и эффекты объемного заряда.
4. Аналитическая модель токов инжекции, описывающая взаимодействие инжектированного носителя с металлическими электродами с учетом многократно отраженных зеркальных зарядов.

## **Объем и структура работы**

Диссертация состоит из введения, четырех разделов, выводов, двух приложений и библиографии. Работа изложена на 104 страницах, содержит 30 рисунков, 2 таблицы и список цитируемой литературы из 113 наименований.

## **Апробация результатов**

Основные результаты диссертационной работы были представлены на международной школе “Computer simulation of advanced materials” 2012, Москва, Россия; на Научных сессиях НИЯУ МИФИ 2013 и 2014, Москва, Россия; на европейском конгрессе и выставке современных материалов “EUROMAT-2013”, Севилья, Испания; на Международной конференции SECAM-Workshop “Charge transport in organic materials” 2014, Бремен, Германия; на Международной конференции “International Fall School on Organic Electronics 2014” (IFSOE-2014), 2014, Московская область, Россия; на Международной школе и конференции “Saint-Petersburg OPEN 2014”, 2014, Санкт-Петербург, Россия, на конференции “The 15<sup>th</sup> International Symposium on Advanced Organic Photonics 2015” (ISAOP-15), 2015, Москва, Россия; на

школе-конференции “Atomistic Simulation of Functional Materials” (ASFM 2015), 2015, Москва, Россия.

Также аналитическая модель для построения вольт-амперных характеристик (ВАХ) тонких органических слоев применялась для тестирования программного комплекса для многомасштабного моделирования наноструктурированных элементов, используемых в органических светодиодах и фотовольтаике, РИД № 2014612494.

## Публикации

По теме диссертации опубликовано 15 работ в научных журналах и сборниках трудов Международных и Российских конференций, совещаний и семинаров, в том числе 2 статьи в международной базе данных Scopus, 5 статей в Web of Science, из них 2 в перечне рецензируемых научных изданий ВАК. Получено 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ по теме диссертации.

## Основное содержание работы

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулирована ее цель и решаемые задачи, отмечена научная новизна и практическая значимость полученных в работе результатов, приведены основные положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** посвящена обзору экспериментальных и теоретических данных, относящихся к тематике настоящего диссертационного исследования. Рассмотрены особенности транспорта носителей заряда в органических материалах (слабое взаимодействие между молекулами и прыжковый характер транспорта носителей заряда). Энергетическое распределение локализованных состояний, через которые происходит прыжковый транспорт носителей заряда, описывается гауссовским распределением:

$$g(E) = \frac{N_i}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{E^2}{2\sigma^2}\right), \quad (1)$$

где  $N_i$  – общая плотность состояний,  $\sigma$  – ширина распределения. Для описания прыжкового транспорта с гауссовым распределением локализованных состояний часто используется концепция транспортного

уровня носителей заряда. Энергетический уровень  $E_{tr}$ , или транспортная энергия, представляет собой некое значение энергии, в окрестность которого носители прыгают с более глубоких состояний с наибольшей вероятностью. Данная концепция описывает состояния, распределенные в пространстве и по энергии аналогично модели многократного захвата. Большинство моделей прыжкового транспорта в неупорядоченных материалах как аналитических, так и численных, основываются на выражении Миллера-Абрахамса для прыжковых темпов переходов носителей заряда между локализованными состояниями:

$$v_{ij}(r_{ij}, E_i, E_j) = v_0 \exp(-2r_{ij}\gamma) \begin{cases} \exp\left(-\frac{E_j - E_i}{kT}\right), & E_j > E_i, \\ 1, & E_j < E_i \end{cases} \quad (2)$$

где  $v_0$  – частота прыжков;  $r_{ij}$  – расстояние между состояниями  $i$  и  $j$ ;  $\gamma$  – обратный радиус локализации; который предполагается равным для состояний  $i$  и  $j$ ,  $E_i$  и  $E_j$  – энергии носителей заряда на начальном  $i$ -м состоянии и конечном  $j$ -м состоянии. В силу того, что в органических материалах практически нет собственных свободных носителей, требуется их инжекция с электродов. Внешнее напряжение  $V$ , приложенное между электродами, инжектирует носители в органический слой. В зависимости от высоты потенциального барьера для электронов, переходящих из металла в молекулярный слой, равного разности работы выхода металла и сродства к электрону органического материала, ток, текущий через этот органический материал, может ограничиваться либо объемным зарядом, либо потенциальным барьером. Необходимым условием возникновения ограничения тока объемным зарядом является условие, при котором контакты дают больше носителей заряда в единицу времени, чем может пройти через слой. В противном случае ограничивающим ток фактором является энергетический барьер на контакте металл/органический материал. В главе подробно рассмотрены основные модели, описывающие эти два механизма инжекции носителей заряда.

**Во второй главе** концепция транспортного уровня, которая ранее применялась лишь в предельном случае слабого поля, обобщена на случай достаточно сильного поля и применена к моделированию полевой зависимости подвижности. Формальный (эффективный) транспортный уровень,  $E_{tr}$ , определен ранее (V.R. Nikitenko, M.N. Strikhanov, 2014) из

предположения, что определенное число состояний  $B$  должно быть внутри заданной области  $E$ - $r$  пространства, которая доступна для прыжка носителю заряда. Граница области определяется условием, что частота прыжка  $\nu$  от начального состояния с энергией  $E$  к любому другому состоянию с энергией  $E'$  внутри области превышает определенное значение:  $\nu > \nu_* = \nu_0 \exp(-U_*)$ , где  $U_* \equiv (E_{tr} - E)/kT$ . Согласно модели Миллера-Абрахамса:

$$U_* = 2\gamma r_* + \frac{E' - eFr_* \cos \theta - E}{kT} \equiv \frac{E_{tr} - E}{kT}, \quad (3)$$

где  $F$  – напряженность электрического поля,  $\theta$  – угол между направлением прыжка и направлением электрического поля,  $e$  – элементарный заряд. Из уравнения (3) выражается  $r_*$  – максимальное расстояние прыжка к состоянию с энергией  $E'$ . Поле ограничено сверху условием  $F < F_* \equiv 2\gamma kT/e$ . В этом случае носитель заряда выполняет термически активированные прыжки на расстояние  $r \leq r_*$ , при условии, что  $E_{\max} \geq E' \geq E_m(x) = E + eFx$ , где  $x = r \cos \theta$ . Отсюда можно найти значение  $E_{tr}$  из следующего уравнения:

$$B = 2\pi N_t \int_{-\pi}^{\pi} d\theta \sin \theta \int_0^{r_0(E_{tr})} dr r^2 \int_{-\infty}^{E_{\max}(E_{tr}, r, \theta)} dE' g(E'), \quad (4)$$

где  $r_0 = U_*/2\gamma = (E_{tr} - E)/2\gamma kT$ . Значение  $B$  (перколяционный фактор) превышает единицу, потому что после быстрого прыжка, который соответствует  $B = 1$ , обычно следует возвращение в начальное состояния.

Интегрирование уравнения (4) дает сравнительно простые уравнения для транспортного уровня, зависящего от поля, если учитывать только прыжки вверх по энергии. Если рассматривать  $E_{tr}$  как зависящий от начальной энергии «край подвижности», то можно получить следующее выражение для подвижности носителей заряда:

$$\mu \approx \mu_0 a^2 \int_{-\infty}^{\infty} dE g(E) \exp \left[ \frac{E_{tr}(E) - E}{kT} \right], \quad (5)$$

где  $\mu_0 = e\nu_0 a_0^2 / (6\sigma)$ ,  $a = (E_{tr} - E_{trans}) / (2\gamma a_0 kT) \approx 1$  – безразмерная типичная прыжковая длина. При вычислении  $E_{tr}(E)$  из уравнения (4) учитываются также прыжки вниз по энергии. Из-за переменной длины прыжка это значение отличается от среднего расстояния между состояниями  $a_0$  ( $a_0 = N_t^{1/3}$ ). Если  $f \leq 0,5$ , то можно считать  $E_{tr}$  независимым от поля, и уравнение (5) сводится к хорошо известной форме:

$$\mu \approx \mu_0 \alpha^2 \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\sigma}{kT}\right)^2 - \frac{E_{tr}(f)}{kT}\right] \quad (6)$$

где  $E_{tr}(f)$  определяется из уравнения (4).

Рисунок 1 показывает, что аналитическая модель с модифицированным (зависящим от поля) значением  $B$  (сплошные линии) и расчеты методом Монте-Карло (МК) находятся в хорошем согласии даже при  $f \leq 0,5$ . Более того, расширенная версия концепции транспортного уровня (5) дает точное описание зависимости подвижности носителей заряда от поля при сильных полях при условии, что беспорядок значителен (линии с незаполненными кружками). Хотя в этом случае ( $f \approx 1$ ) нарушается аналогия с многократным захватом при сильных полях.

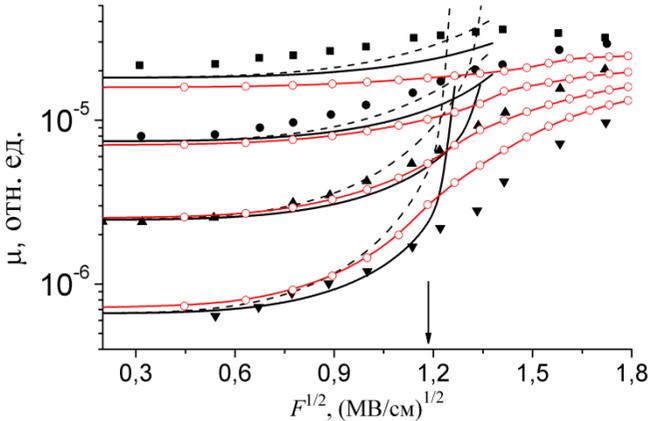


Рисунок 1 – Полевые и температурные зависимости подвижности носителей заряда. Сплошные и пунктирные линии рассчитаны по формулам (4) и (6) с учетом только прыжков вверх по энергии, с эффективным перколяционным фактором  $B_{eff} = B(1 - f^2)$  и  $B_{eff} = B(1 - f^2)^2$ , соответственно. Линии с незаполненными кружками – результаты, полученные из выражений (4) и (5).

Заполненные символы – Монте-Карло расчеты из литературы для  $\sigma/kT = 2$  (квадраты), 2,5 (кружки), 3 (треугольники с вершинами вверх) и 3,5 (треугольники с вершинами вниз). Стрелка указывает на значение  $F = 0,5F_*$

для  $\sigma/kT = 3,5$ .

**В третьей главе** рассмотрена аналитическая модель подвижности и коэффициента диффузии в тонких слоях органических материалов. Основная идея модели следующая: вероятность встретить глубокое состояние, которая определяет дрейфовую подвижность и коэффициент диффузии, уменьшается с числом состояний  $N_0$ , посещенных носителем. Среднее (по ансамблю дрейфующих носителей) значение  $\langle N_0 \rangle$ , очевидно, уменьшается вместе с уменьшением толщины пленки или с ростом напряженности поля. Простейший подход – «обрезать» гауссово распределение состояний (1) снизу ( $E < E_*$ ), введя эффективную плотность состояний  $g_{eff}(E)$ :

$$g_{eff}(E) = g(E), \quad E \geq E_*; \quad g_{eff}(E) = 0, \quad E < E_*, \quad (7)$$

где  $E_*$  – энергия «обрезания», определяемая из условия, что среднее число захватов на состояния с энергиями  $E < E_*$ , в ходе прохождения носителей через слой, равно единице:

$$\langle N \rangle = \langle N_0 \rangle \varphi(E_*) = 1, \quad (8)$$

где  $\varphi(E_*)$  – вероятность захвата носителя после прыжка на состояние с энергией  $E' < E$  после каждого прыжка. Если  $E < E_*$ , то  $\langle N \rangle(E) < 1$ , так что захват на эти состояния маловероятен. Энергия обрезания  $E_*$  уменьшается с ростом толщины слоя органического материала. Если энергия  $E_*$  превышает среднюю энергию квазиравновесного распределения занятых состояний –  $\sigma^2/kT$ , которая определяет подвижность в бесконечной среде, то подвижность носителей заряда значительно превышает это значение. Если же толщина слоя увеличивается, то подвижность уменьшается. Коэффициент стимулированной полем диффузии определяется разбросом времени нахождения носителя на глубоких состояниях –  $2\sigma^2/kT$ . Уменьшение числа состояний, посещенных носителем, уменьшает вероятность захвата на такие глубокие состояния. Этот факт приводит к росту коэффициента стимулированной полем диффузии с ростом толщины слоя в определенной области толщин, которая намного шире, чем область толщин, при которой подвижность уменьшается, и значения этого коэффициента оказываются много меньше, чем предсказанные для бесконечной среды (S. Varanovskii, 2014).

Подвижность и коэффициент диффузии носителей заряда рассчитываются с использованием уравнений, подобных соответствующим уравнениям модели многократного захвата с заменой функции Гаусса  $g(E)$  (см. уравнение (1)) на  $g_{eff}(E, L, F)$ , (см. уравнение (7)):

$$\mu = \mu_0 \nu_0 \tau_0 \left/ \int_{E_*(L,F)}^{E_{trans}} dE g(E) \exp[(E_{trans} - E)/kT] \right., \quad (9)$$

$$D = D_0 + \mu^2 F^2 \langle t_{rel} \rangle, \quad D_0 = \mu kT/e, \quad (10)$$

$$\langle t_{rel} \rangle = \nu_0^{-1} \int_{E_*(L,F)}^{E_{trans}} dE g_{occ}(E) \exp[(E_{trans} - E)/kT], \quad (11)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии носителей заряда,  $\langle t_{rel} \rangle$  – среднее время захвата носителей заряда на ловушках,  $\mu_0 = \nu_0(e/kT)(a^2/6)$  – подвижность в «проводящих» состояниях (вблизи физического транспортного уровня,  $E_{trans}$ ),  $a$  – типичная прыжковая длина,  $g_{occ}(E)$  – распределение занятых состояний,  $\nu_0 = \omega_0 \exp(-2\gamma a)$  – характерная частота туннельных прыжков между «проводящими» состояниями,  $\tau_0$  – характерное время захвата носителя на состояния с энергиями  $E < E_{trans}$  («ловушки»). Предыдущий анализ дал  $\tau_0 \nu_0 \approx kT/\sigma$ . Для расчетов транспортных коэффициентов применяется модифицированная модель транспортного уровня из литературы.

В работе проведено сравнение зависимости дрейфовой подвижности от толщины слоя органического материала, рассчитанной по аналитической модели и методом Монте-Карло. Зависимость подвижности от толщины пленки отвечает степенному закону с показателем экспоненты  $\beta \cong 1$ , как было показано в литературе:

$$\mu(L) = \mu_\infty \left[ 1 + (L/L_0)^{-\beta} \right], \quad (12)$$

где  $L_0$  – характерная длина ( $\mu/\mu_\infty < 2$ , если  $L > L_0$ ). Значения  $\mu_\infty$ ,  $L_0$  и  $\beta$  приведены в таблице 2 в диссертационной работе.

Зависимость дрейфовой подвижности от беспорядка при разных толщинах слоя приведена на рисунке 2. Очевидно, что уменьшение подвижности носителей заряда с ростом беспорядка становится меньше с уменьшением толщины слоя органического материала. Уменьшение подвижности в случае бесконечной среды,  $\mu_\infty$ , при малом беспорядке (см. линию 1 на рисунке 2) хорошо описывается известным законом:

$$\mu_\infty = \mu_C \exp\left[-C(\sigma/kT)^2\right], \quad (13)$$

где коэффициент  $C = 0,43$  находится в хорошем согласии с известным из литературы результатом МК-моделирования и аналитическими данными (концепция транспортного уровня). Отклонения экстраполированной подвижности в бесконечной среде (пунктирная линия) от степенного закона (13) при сильном беспорядке ( $\sigma \geq 4$ ) объясняются, вероятно, неравновесной заселенностью состояний, что неизбежно для конечной среды в случае большого беспорядка, т.к. глубокие состояния статистически отсутствуют и, следовательно, не заполняются. Однако это отклонение не достаточно при  $\sigma/kT \leq 4$ , чтобы объяснить отклонение от закона (13) (см. пунктирную линию на рисунке 2). Это отклонение определяется в основном эффектом влияния конечной толщины слоя на время пролета носителей.

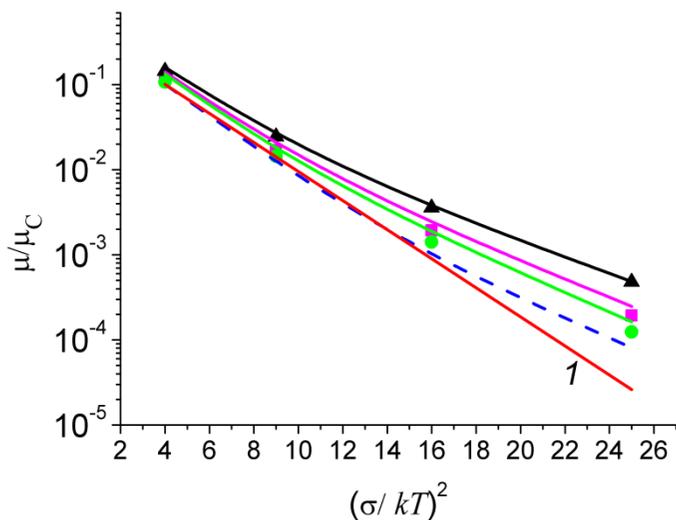


Рисунок 2 – Зависимость дрейфовой подвижности носителей заряда от параметра  $\sigma/kT$ . Треугольники, квадраты и круги показывают результаты Монте-Карло моделирования при  $L = 20, 50$  и  $100$  нм, соответственно; сплошные линии – аналитические результаты при той же толщине, пунктирная линия – предел подвижности в бесконечной среде,  $\mu_\infty$ . Линия 1 отображает закон (13) с  $C = 0,43$ .

При конечной толщине  $L = 100, 50$  и  $20$  нм получаются следующие значения коэффициента:  $C = 0,40, 0,38$  и  $0,35$ , соответственно, в пределе

слабого беспорядка. Зависимость от беспорядка с уменьшением толщины постепенно приближается к функции типа Аррениуса, т.к.  $E_* > -\sigma^2/kT$  и энергия  $E_*$  уменьшается с уменьшением толщины. Состояния с энергиями ниже  $E_*$  статистически не заполнены дрейфующими зарядами, следовательно, энергетическое распределение зарядов не равновесно, а его максимум достигается при  $E = E_*$ . Энергия активации,  $E_{trans} - E_*$ , имеет относительно слабую зависимость от  $\sigma/kT$ , точно также как и энергии  $E_{trans}$  и  $E_*$ .

Зависящий от времени коэффициент полевой диффузии, полученный в литературе другими авторами моделированием Монте-Карло, находится в качественном согласии с уравнениями (10) и (11). Уменьшение времени освобождения  $\langle t_{rel} \rangle$  с уменьшением толщины, в соответствии с уравнением (11), приводит к фактическому устранению стимулированной полем диффузии на малых расстояниях  $x$ , на которые носители заряда сдвигаются вследствие действия электрического поля.

В стационарном случае получен коэффициент диффузии с помощью использования стационарного профиля носителей  $n(x)$ . Во-первых,  $n(x)$  пропорционален среднему времени ожидания, которое можно определить в рамках расчетов методом Монте-Карло. Во-вторых,  $n(x)$  можно получить как результат решения стационарного уравнения дрейфа-диффузии  $Dn'(x) - \mu Fn(x) = \text{const}$ , полагая, что  $n(0) = 1$ , а  $n(L) \equiv r < 1$  определяется из МК-вычислений:

$$n(x) = \frac{\exp(p) - r}{\exp(p) - 1} - \exp\left(p \frac{x}{L}\right) \frac{1 - r}{\exp(p) - 1}, \quad (14)$$

где  $x$  – безразмерная координата (в единицах  $a_0$ ), а параметр  $p$  связан с отношением коэффициента диффузии к подвижности как  $D/\mu = FL/p$ . Для определения параметра  $p$  с помощью уравнения (14) была сделана подгонка распределения  $n(x)$ , полученного методом Монте-Карло.

Результаты подгонки дали обычное соотношение Эйнштейна  $D/\mu = kT/e$ . Это подтверждает вывод, что стимулированная полем диффузия – кинетический (не стационарный) эффект.

**В четвертой главе** предложены три простые аналитические модели расчета тока инжекции. Рассматривался однослойный (с электронной проводимостью, для определенности) органический светодиод (organic light-emitting diode, OLED).

Первая модель самосогласованно учитывает диффузию, объемный заряд и энергетический беспорядок, для расчета ВАХ OLED с монополярной инжекцией носителей заряда. Также изучается влияние эффекта объемного заряда на ВАХ в зависимости от приложенного напряжения, высоты барьера для инжекции, толщины слоя и параметра беспорядка. Для этого была использована учитывающая энергетический беспорядок модель плотности тока прыжковой инжекции (В.И. Архипов, 1998).

Электрическое поле в органических полупроводниках в одномерном случае описывается следующей системой уравнений (для электронов):

$$F'(x) = -\frac{en(x)}{\varepsilon\varepsilon_0}, \quad (15)$$

$$e\mu F_x(x)n(x) + eDn'(x) = J, \quad (16)$$

где  $n(x)$  – плотность носителей (электронов),  $F_x(x)$  – проекция напряженности электрического поля на ось  $x$ ,  $\varepsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость,  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость,  $J$  – плотность тока.

Для вычисления тока применяется выражение для инжекционного тока:  $J = \text{const} = J_{inj}$ , полученное модели Архипова. Энергетическая плотность состояний  $g(E)$  считается гауссовской функцией (1). Вследствие прыжковой диффузии и дрейфа носителей происходит или их нейтрализация на контакте, или преодоление потенциального барьера  $U(x) = \Delta - e^2/16\pi\varepsilon\varepsilon_0x - eF_0x$  и проникновение вглубь слоя органического материала. Частота прыжков с уровня Ферми инжектирующего электрода, который принят за начало отсчета энергии, на состояние с энергией  $E$ , находящееся на расстоянии  $x_0$  от электрода, вычисляется согласно модели Миллера-Абрахамса. Были выбраны следующие граничные условия:

$$F_x(0) = -F_0, \quad (17)$$

$$n(0) = -\frac{\varepsilon\varepsilon_0}{e} F_x'(0) = n_0,$$

где  $F_0$  – модуль напряженности электрического поля на электроде,  $n_0$  – плотность частиц (электронов), которая предполагает квазиравновесную заселенность локализованных состояний:

$$n_0 = \int_{-\infty}^{\infty} dE g(E) \left[ 1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right) \right]^{-1}. \quad (18)$$

Аналитическое решение системы уравнений (15) и (16) известно из литературы:

$$F_x(x) = -\frac{2j}{m} \cdot \frac{C_2 Ai'(C_1 + jx) + Bi'(C_1 + jx)}{C_2 Ai(C_1 + jx) + Bi(C_1 + jx)}, \quad (19a)$$

$$j = L \left( \frac{J\mu}{2\varepsilon\varepsilon_0 D^2} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad m = \frac{\mu F_0 L}{D}, \quad x = \frac{X}{L}, \quad (19б)$$

где  $Ai, Bi$  – функции Эйри,  $L$  – толщина транспортного слоя,  $X$  – размерная координата,  $F_0$  – напряженность поля на контакте (по модулю),  $C_1, C_2$  – константы;  $j, m, x$  – безразмерные величины.

Результаты вычислений сравнивались с литературными экспериментальными данными для нескольких температур при толщине образца  $L = 100$  нм (рисунок 3) и высоте барьера  $\Delta = 0,4$  эВ. Из рисунка видно, что при высоких температурах наблюдается хорошее согласие модели с экспериментом.

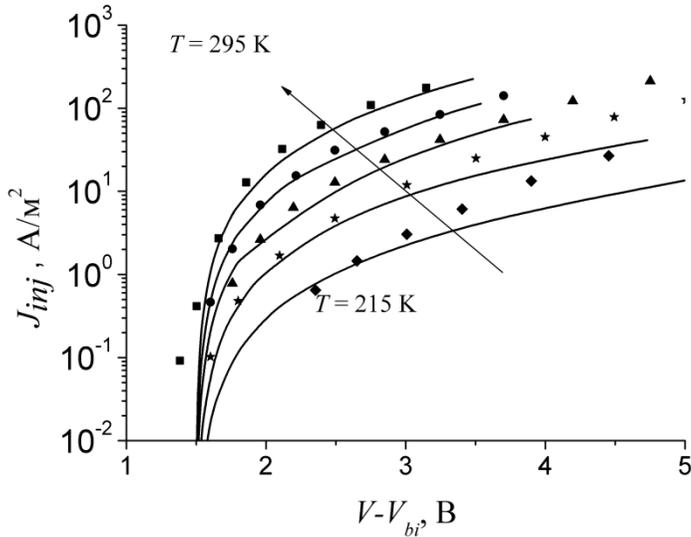


Рисунок 3 – Сравнение ВАХ, полученных из экспериментальных данных (символы), с расчетными (кривые) для толщины  $L = 100$  нм и  $\Delta = 0,4$  эВ при температурах:  $T = 295 K, 272 K, 255 K, 233 K, 215 K$ .

Вторая модель учитывает эффект многократных отражений, а также ток инжекции с противоположного электрода, т. е.  $J_{inj} = j_+ - j_-$  ( $j_+$  и  $j_-$  – токи инжекции с левого (в направлении поля), и правого (против направления поля) электродов, соответственно), что существенно при малой толщине слоя, сравнимой с кулоновским радиусом, а также при низких значениях приложенного напряжения.

Сумма энергий взаимодействия инжектированного заряда со всеми зеркальными зарядами, кроме ближайшего, выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} \delta U(y) &= \frac{e^2}{16\pi\epsilon\epsilon_0 L} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{y}{n} \left( \frac{1}{n+y} - \frac{1}{n-y} \right) = \\ &= \frac{e^2}{16\pi\epsilon\epsilon_0 L} (2\gamma + \psi(1+y) + \psi(1-y)), \end{aligned} \quad (20)$$

где  $y = x/L$  – безразмерная координата,  $\gamma \approx 0,57721$  – постоянная Эйлера-Маскерони,  $\psi(z)$  – полигамма-функция нулевого порядка, которая представляет собой сумму ряда  $\psi(z) = -\gamma + \sum_{n=0}^{\infty} \left( \frac{1}{n+1} - \frac{1}{n+z} \right)$ .

Уровень Ферми инжектирующего электрода принят за начало отсчета энергии. Средняя (без учета случайного разброса, т. е. энергетического беспорядка) потенциальная энергия носителя заряда  $U_{\pm}(y)$  (знаки «+» и «-» отвечают направлению поля от электрода и к электроду, соответственно) является суперпозицией энергии заряда во внешнем электрическом поле напряженности  $F_0$  (это поле приближенно считается однородным), кулоновской энергии взаимодействия с ближайшим зеркальным зарядом и энергии взаимодействия с остальными зеркальными зарядами  $\delta U(y)$  (см. уравнение (20)):

$$U_{\pm}(y) = -\frac{e^2}{16\pi\epsilon\epsilon_0 L} \frac{1}{y} + \delta U(y) + \Delta \mp eF_0 y. \quad (21)$$

Необходимо учитывать оба слагаемых, поскольку при малой толщине слоя и малой напряженности приложенного поля ( $eV \leq kT$ ) носитель вследствие диффузионного движения может с сопоставимой вероятностью проходить слой материала в обоих направлениях.

Ток рассчитывается согласно модели Архипова, но с новым значением потенциальной энергии и другими пределами интегрирования.

Для построения вольт-амперных характеристик напряжение рассчитывалось по формуле  $V = F_0 L$ , т.е. в предположении однородности поля, что оправдано при большой высоте барьера для инжекции.

На рисунке 4 представлены ВАХ для тонких слоев ( $L = 10, 20, 30$  и  $100$  нм) при достаточно низкой температуре,  $T = 100$  К,  $\sigma = 0,1$  эВ и высоте барьера на обоих контактах  $\Delta = 0,5$  эВ. Результаты были получены для случая монополярной проводимости, когда слой органического материала помещен между одинаковыми электродами, инжектирующими дырки, при этом барьер для инжекции электронов достаточно велик для того, чтобы инжекцией можно было пренебречь. Для сплошных линий ток рассчитывался по формуле (21), пунктирные линии отражают модель Архипова для случая конечной толщины слоя, и, наконец, штрихпунктирные линии показывают ток, полученный по обычной модели Архипова (для полубесконечной среды). Из графика видно, что при низких температурах в тонких слоях ( $L = 10$  нм) при напряжениях меньше  $0,1$  В наблюдается отклонение от тока, рассчитанного по модели Архипова, примерно на полтора порядка. Для достаточно толстых слоев (примерно от  $50$  нм) роль зеркальных зарядов практически не заметна, что и показано на графике. При напряжениях более  $0,1$  В учет многократных отражений практически не влияет на ток. При одинаковых барьерах и слабых полях прямой и обратный токи почти одинаковы в тонких пленках. Поэтому ток с учетом инжекции с противоположного электрода должен быть много меньше, чем только прямой ток, что и видно из рисунка 4. Многократные отражения приводят к понижению потенциального барьера, который должен преодолеть носитель, проходя через слой (см. вставку к рисунку 4), и, следовательно, к увеличению тока. При низких температурах это приводит к увеличению тока в сравнении с моделью полубесконечной среды, несмотря на противоположный вклад от обратного тока.

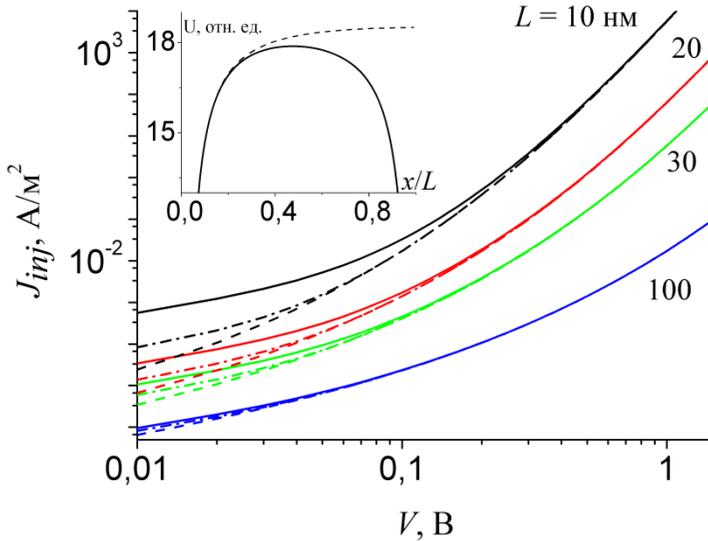


Рисунок 4 – ВАХ при  $\Delta = 0,5$  эВ,  $\sigma = 0,1$  эВ,  $N_t = 10^{27} \text{ м}^{-3}$ ,  $v_0 = 1,4 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$ ,  $\epsilon = 3$ ,  $T = 100 \text{ К}$ ,  $a = 0,5 \cdot 10^{-9} \text{ м}$ . Значения толщины слоя указаны на графике.

Сплошные линии соответствуют модели многократного отражения, пунктирные линии – модели Архипова с учетом обратного тока, штрихпунктирные – модели Архипова. На вставке представлена потенциальная энергия  $U_+(y)$  (при напряжении  $V = 0,01 \text{ В}$ ) и та же величина без учета многократных отражений, т. е. при  $\delta U(y) = 0$  (см. уравнение (21)), в виде сплошной и штриховой линий, соответственно.

Эффект многократных отражений значителен, если толщина слоя достаточно мала в сравнении с кулоновским радиусом  $r_c$ , а именно при выполнении условия  $r_c/4 > L/2$ , т. е.  $e^2/4\pi\epsilon\epsilon_0kT > 2L$ . При этом условии энергия кулоновского взаимодействия с зеркальным зарядом на расстоянии  $L/2$  от электрода превышает тепловую энергию  $kT$ , и учет многократных отражений значительно понижает энергетический барьер для инжектируемого носителя при малых значениях напряжения (см. вставку к рисунку 4).

Рассмотрено также многослойное устройство, где излучающий слой образован конденсатом (плотным массивом) квантовых точек. Обсуждается вопрос о соотношении толщин активного (электролюминесцентного) и транспортных слоев OLED-устройства, а также диапазон напряжений, при

которых достигается максимальная эффективность электролюминесценции. Задача сведена к анализу распределения заряда вблизи границ раздела слоев. Данная модель воспроизводит наблюдающуюся в эксперименте сильную зависимость тока (и также интенсивности электролюминесценции) от отношения толщин активного и дырочно-проводящего слоев, что упрощает оптимизацию структуры по соотношению толщин и напряжению.

### **Основные выводы**

1. Путем включения зависимости транспортного уровня от электрического поля модифицирована концепция транспортного уровня. Показано, что если беспорядок значителен, то модифицированная версия концепции транспортного уровня хорошо согласуется с известными результатами МК-моделирования зависимости подвижности носителей заряда от поля в сильных полях.
2. Показано, что для расчета подвижности можно использовать эффективное распределение состояний с минимальной энергией, которая зависит от толщины органического слоя. Дрейфовая подвижность возрастает с уменьшением толщины слоя, а ее температурная зависимость приближается к функции аррениусовского типа. В отличие от дисперсионного переноса, эффект конечного размера существует даже при квазиравновесном начальном энергетическом распределении носителей заряда.
3. Предложена аналитическая модель для расчета вольт-амперных характеристик органического слоя, основанная на системе уравнений диффузионно-дрейфовой модели, которая в данном случае учитывает диффузию, объемный заряд и энергетический беспорядок.
4. Показано, что минимальная высота барьера, при которой эффектами объемного заряда можно пренебречь, зависит от толщины слоя органического материала и значительно растет при ее увеличении приблизительно по логарифмическому закону, при этом значительно возрастая с ростом энергетического беспорядка. Модель дает хорошее согласие как с МК-моделированием, так и с экспериментальными данными.
5. Разработана аналитическая модель тока инжекции в тонком органическом слое, учитывающая эффект многократных отражений при взаимодействии

инжектированного носителя с обоими металлическими электродами. Определены пределы применимости модели Архипова, которая дает заниженные величины тока при малых значениях температуры, толщины слоя и приложенного напряжения.

### Публикации по теме диссертации

1. Никитенко В.Р., Санникова Н.А., Стриханов М.Н. Аналитическая модель дрейфа и диффузии носителей заряда в органических светодиодах при наличии объемного заряда // ЖТФ. – 2014. – Т. 84. – № 9 – С. 107 – 112.
2. Никитенко В. Р., Санникова Н. А., Стриханов М. Н. Особенности вольт-амперных характеристик в тонких проводящих слоях органических светодиодов // ФТП – 2014. – Т. 48. – № 11 – С. 1530 – 1534.
3. Simulation Platform for Multiscale and Multiphysics Modeling of OLEDs / M. Bogdanova, S. Belousov, I. Valuev, A. Zakirov, M. Okun, D. Shirabaykin, V. Chorkov, P. Tokar, A. Knizhnik, B. Potapkin, A. Bagaturyants, K. Komarova, M.N. Strikhanov, A.A. Tishchenko, V.R. Nikitenko, V.M. Sukharev, N.A. Sannikova, I.V. Morozov // Procedia Computer Science – 2014. – V. 29. – P. 740 – 753.
4. Nikitenko V.R., Sukharev V.M., Sannikova N.A. Drift mobility in thin organic layers: joint Monte-Carlo and analytic modeling // Journal of Physics: Conference Series – 2014. – V. 541. – P. 012028 – 4.
5. Nikitenko V.R., Sannikova N.A., Strikhanov M.N. Injection currents in thin disordered organic films // Journal of Physics: Conference Series – 2014. – V. 541. – P. 012053 – 4.
6. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2014612494, выдан 26.02.2014. Программный комплекс для многомасштабного моделирования наноструктурированных элементов, используемых в органических светодиодах и фотовольтаике. Стриханов М.Н., Тищенко А.А., Никитенко В.Р., Сухарев В.М., Санникова Н.А., Алфимов М.В., Багатурьянц А.А., Комарова К.Г., Минибаев Р.Ф., Сафонов А.А., Фрейдзон А.Я., Чашихин В.С., Емельянова С.В., Рыкова Е.А., Одинокоев А.В., Рукин П.С., Дубинец Н.О., Белоусов С.А., Богданова М.В., Валуев И.А., Закиров А.В., Книжник А. А., Окунь М.В., Потапкин Б.В., Токарь П.М., Хорьков В. А., Ширабайкин Д.Б.

7. Nikitenko V.R., Sannikova N.A., Sukharev V.M., Strikhanov M.N. Finite Size Effect on Drift Mobility and Diffusion Coefficient in Thin Organic Layers: Monte-Carlo and Analytic Modeling // *Physics Procedia*. – 2015. – V. 72. – P. 444 – 449.
8. Nikitenko V.R., Sannikova N.A., Strikhanov M.N. Field-dependent Transport Level and Mobility in Disordered Organics // *Physics Procedia*. – 2015. – V. 72. – P. 431 – 437.
9. Никитенко В.Р., Санникова Н.А., Сухарев В.М., Стриханов М.Н. Подвижность и коэффициент диффузии носителей заряда в тонких слоях органических материалов // НАУЧНАЯ СЕССИЯ НИЯУ МИФИ-2013. Аннотации докладов. В 3 томах. Т. 2. Проблемы фундаментальной науки. Стратегические информационные технологии. – М.: НИЯУ МИФИ. – 2013. – С. 76.
10. Никитенко В.Р., Санникова Н.А., Стриханов М.Н. Особенности вольт-амперных характеристик в проводящих слоях органических светодиодов // НАУЧНАЯ СЕССИЯ НИЯУ МИФИ-2014. Аннотации докладов. В 3 томах. Т. 1. Фундаментальные исследования и физика частиц. Ядерные технологии. Проблемы физического материаловедения. Композиты. Ядерная медицина. – М.: НИЯУ МИФИ. – 2014. – С. 98.
11. Nikitenko V.R., Sannikova N.A., Sukharev V.M., Strikhanov M.N. Mobility and diffusion coefficient of charge carriers in organic layers for OLEDs: Monte-Carlo and analytic modeling // *Euromat-2013. Book of abstracts*. Sevilla, Spain. – 2013. – P. 59.
12. Nikitenko V.R., Sannikova N.A., Sukharev V.M., Strikhanov M.N. Mobility and diffusion coefficient in disordered organics: thin and thick films // *CECAM-Workshop “Charge transport in organic materials”*. Book of abstracts. Bremen, Germany. – 2014. – P. 27.
13. Nikitenko V.R., Sukharev V.M., Sannikova N.A. Drift mobility in thin organic layers: joint Monte-Carlo and analytic modeling // *1st International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures*, Book of abstracts. St. Petersburg, Russia. – 2014. – P. 119 – 120.
14. Nikitenko V.R., Sannikova N.A., Strikhanov M.N. Injection currents in thin disordered organic films // *1st International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures*. Book of abstracts. St. Petersburg, Russia. – 2014. – P. 215 – 216.

15. Nikitenko V.R., Sukharev V.M., Sannikova N.A. Size dependence of drift mobility in thin organic layers: Monte-Carlo and analytic modeling // International Fall School on Organic Electronics. Book of Abstracts. Moscow region, Russia. – 2014. – P. 51.
16. Nikitenko V.R., Sannikova N.A., Strikhanov M.N. Field-dependent transport level and mobility in organic materials with Gaussian disorder // The 15th International Symposium of Advanced Organic Photonics (ISAOP-15). Book of Abstracts. Moscow, Russia. – 2015. – P. 66-67.