

**Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»**

На правах рукописи

**САУНИНА АННА ЮРЬЕВНА**

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОДВИЖНОСТИ НОСИТЕЛЕЙ  
ЗАРЯДА В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ В  
ЗАВИСИМОСТИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА И  
НАПРЯЖЁННОСТИ ПОЛЯ**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Автор:



Москва – 2021

Работа выполнена в Национальном исследовательском ядерном университете «МИФИ»

Научный руководитель:

**Никитенко Владимир Роленович**

доктор физико-математических наук, профессор  
Отделения нанотехнологий в электронике,  
спинтронике и фотонике Офиса образовательных  
программ Национального исследовательского  
ядерного университета «МИФИ», г. Москва

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических  
наук,

**Новиков Сергей Витальевич**

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.  
Фрумкина РАН, г. Москва, ведущий научный  
сотрудник

доктор физико-математических  
наук, доцент

**Паращук Дмитрий Юрьевич**

Московский государственный университет им. М.В.  
Ломоносова, г. Москва, профессор Физического  
факультета

кандидат физико-математических  
наук,

**Ихсанов Ренат Шамильевич**

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

Защита состоится «23» декабря 2021 г. в 15 часов 00 минут  
на заседании диссертационного совета МИФИ.01.02 федерального государственного  
автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный  
исследовательский ядерный университет «МИФИ» (115409, г. Москва, Каширское шоссе,  
31).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЯУ МИФИ и на сайте  
<https://ds.mephi.ru> федерального государственного автономного образовательного  
учреждения высшего образования «Национальный исследовательский ядерный  
университет «МИФИ».

Автореферат разослан: «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного  
совета МИФИ.01.02  
доктор физ.-мат. наук, доцент

Руднев Игорь Анатольевич

## **Общая характеристика работы**

### **Актуальность работы**

В последние годы расширяется область применения неупорядоченных органических полупроводников и диэлектриков в электронике. Данные материалы уже используются в промышленных масштабах как основа органических светоизлучающих диодов, и ведутся интенсивные исследования органических тонкоплёночных полевых транзисторов, сенсоров, элементов памяти. Перспективность органических материалов обусловлена такими их свойствами, как способность к электролюминесценции, эластичность, широкие возможности к изменению их химического состава с целью достижения требуемых физико-химических свойств. Транспорт (перенос) носителей заряда (электронов и дырок) является одним из базовых процессов, определяющих характеристики электронных устройств. Вместе с тем, механизм транспорта (прыжковый транспорт) существенно отличается от такового в классических неорганических полупроводниках, и теория прыжкового транспорта разработана значительно хуже. Сказанное выше делает теоретические исследования прыжкового транспорта носителей заряда, и особенно подвижности, актуальными. Исследование подвижности носителей заряда в зависимости от их концентрации и напряжённости поля является темой данной работы.

**Целью работы** является получение аналитических выражений зависимости подвижности от концентрации носителей заряда, напряжённости поля при разных температурах для различных классов неупорядоченных органических материалов.

### **Задачи работы.**

1. Получить аналитические выражения для полевой зависимости подвижности при малой концентрации носителей в органических материалах с коррелированным беспорядком.

2. Получить аналитические зависимости подвижности носителей заряда в зависимости от их концентрации в органических полупроводниках с некоррелированным беспорядком.
3. Получить аналитические результаты для подвижности носителей заряда от их концентрации с учётом микроскопических кулоновских взаимодействий.

### **Научная новизна работы**

Впервые дано аналитическое описание полевой зависимости подвижности в материалах с дальнедействующими энергетическими корреляциями.

Впервые показана применимость концепции эффективного транспортного уровня к моделированию неупорядоченных органических материалов с коррелированным беспорядком.

Впервые развита аналитическая модель зависимости подвижности от концентрации с учётом микроскопических кулоновских взаимодействий носителей.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Теоретическое исследование полевой и температурной зависимости подвижности позволяют распространить применение концепции эффективного транспортного уровня на случай материалов с коррелированным беспорядком. Предложенные аналитические модели дают более простое и физически ясное описание транспорта носителей заряда, и, тем самым, позволяют повысить эффективность моделирования устройств.

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

1. Аналитическая модель, основанная на аналогии между освобождением носителя с глубокой ловушки и разделением геминальной пары, а также использующая концепцию транспортного уровня, даёт полевую зависимость подвижности, которая в широком диапазоне температур совпадает с результатами эксперимента и Монте-Карло-моделирования.

2. Концепция эффективного транспортного уровня может применяться в моделировании материалов с коррелированным энергетическим беспорядком.
3. Аналитическая модель, основанная на концепции транспортного уровня и модели гауссова беспорядка, позволяет дать корректное описание вольт-амперных характеристик органических полупроводниковых слоёв, в том числе при высоких концентрациях носителей и сильных полях.
4. Учёт микроскопических кулоновских взаимодействий позволяет наилучшим образом описать экспериментальную зависимость подвижности от концентрации носителей заряда при реалистичных значениях параметров.

**Достоверность полученных в работе результатов** обоснована их согласием с известными результатами эксперимента и численного моделирования методом Монте-Карло.

#### **Апробация работы**

Основные результаты, полученные в диссертационной работе, были доложены на следующих международных конференциях и семинарах:

1. Международная школа-конференция по органической электронике IFSOE-2014 (Россия, Московская область, 21-26 сентября 2014)
2. 8-й международный симпозиум по гибкой органической электронике ISFOE15 (Греция, Салоники, 6-9 июля 2015)
3. 2-я международная школа-конференция по органической электронике IFSOE-2015 (Россия, Московская область, 20-25 сентября 2015)
4. 15-й международный симпозиум по современной органической фотонике – Advanced Organic Photonics ISAOP-15 (Россия, Москва, 22-23 сентября 2015)

5. 3-я школа-конференция по атомистическому моделированию функциональных материалов ASFM 2015 Fall (Россия, Москва, 6-7 октября 2015)
6. 4-я школа-конференция по атомистическому моделированию функциональных материалов ASFM 2016 Spring (Россия, Москва, 24-25 мая 2016)
7. 7-я Международная Научно-практическая конференция по физике и технологии наногетероструктурной СВЧ электроники «МОКЕРОВСКИЕ ЧТЕНИЯ» (Россия, Москва, 24-25 мая 2016)
8. 9-й международный симпозиум по гибкой органической электронике ISFOE16 (Греция, Салоники, 4-7 июля 2016)
9. 3-я международная школа-конференция по органической электронике IFSOE-2016 (Россия, Московская область, 18-23 сентября 2016)
10. 5-я школа-конференция по атомистическому моделированию функциональных материалов ASFM 2016 Fall (Россия, Москва, 29-30 ноября 2016)
11. 8-я Международная Научно-практическая конференция по физике и технологии наногетероструктурной СВЧ электроники «МОКЕРОВСКИЕ ЧТЕНИЯ» (Россия, Москва, 24 мая 2017)
12. 13-я международная конференция по органической электронике – 2017 ISOE-2017 (Россия, Санкт-Петербург, 4-8 июня 2017)

По теме диссертации опубликовано 18 печатных работ в период с 2014 по 2019 гг., в том числе 5 – в журналах, включенных в базы данных Web of Science и (или) SCOPUS и рекомендованных ВАК РФ, 13 – в сборниках трудов международных конференций.

#### **Личный вклад**

Автор принимал непосредственное участие в постановке задач, разработке аналитических моделей, проведении всех необходимых вычислений и обсуждении результатов. Анализ и оформление результатов проведены лично автором.

## Структура и объём работы

Диссертация состоит из введения, трёх глав, заключения и списка литературы. Диссертационная работа содержит 109 страниц основного текста, 34 рисунка, 81 формулу и 112 библиографических наименований.

## Содержание работы

Во **Введении** обоснована актуальность темы диссертации и сформулированы цель работы и защищаемые положения. Тут же обсуждается научная новизна, приведены сведения об апробации работы и публикациях автора по теме исследования.

**Первая глава** представляет собой обзор литературы, в котором описано значение исследований подвижности при моделировании органических электронных устройств, рассмотрены основные особенности зависимости подвижности носителей заряда от температуры, напряжённости поля и концентрации носителей заряда в неупорядоченных органических материалах, обсуждаются основные экспериментальные методы исследования подвижности и теоретические модели.

**Вторая глава** посвящена исследованию полевой зависимости подвижности в органических материалах с коррелированным энергетическим беспорядком. Все состояния в неупорядоченном органическом материале считаются локализованными, при этом их распределение подчиняется гауссову закону с характерной шириной (среднеквадратичной вариацией)  $\sigma$ :

$g(E_i) = (1/\sqrt{2\pi\sigma^2}) \exp(-E_i^2/2\sigma^2)$ . Дальнодействующий характер

взаимодействия и малая величина диэлектрической проницаемости приводят к тому, что существенный вклад в энергию взаимодействия вносят не одни только ближайшие соседи, а большое число диполей, так что сдвиг носителя на расстояние порядка постоянной решётки не приводит к значительному (в масштабе  $\sigma$ ) изменению его энергии. При  $\sigma/kT \gg 1$  (типичный случай для рассматриваемых материалов,  $T$  – температура,  $k$  – постоянная Больцмана),

из сказанного выше следует, что достаточно глубокие состояния (в том числе с энергиями  $E_i \approx -\sigma^2/kT$ , освобождение с которых определяет величину подвижности), находятся в потенциальной яме. Учитывая вид корреляционной функции энергий,  $C(r) \sim 1/r$ ,  $r > a_0$ , где  $r$  – расстояние от рассматриваемого центра и  $a_0$  – среднее расстояние между локализованными состояниями, речь идёт о «яме» кулоновского типа  $U_C(r, E_i) = -\alpha |E_i| a_0 / r$ , где  $\alpha = 0,74$ .

Таким образом, носителю, занимающему состояния с энергиями, определяющими величину подвижности, необходимо преодолеть (без учёта энергетического беспорядка) энергетический барьер, образованный квазикулоновским потенциалом и приложенным внешним полем напряжённости  $F$ :  $U(r, \theta) = -\alpha |E_i| a_0 / r - eFr \cos \theta$ , где  $\theta$  – угол между направлением электрической силы, созданной внешним полем, и радиус-вектором носителя, отсчитываемым от начального состояния. Величина барьера растёт с ростом модуля начального состояния,  $|E_i|$ , и уменьшается с ростом напряжённости внешнего поля,  $F$ . Таким образом, освобождение носителя с глубоких состояний является многошаговым процессом, включающим диффузионно-дрейфовое движение в достаточно широкой области. В случае слабого внешнего поля границу области можно определить условием  $U(r) \approx U_C(r) = -kT$ , из чего следует  $r = r_C^* = \alpha a_0 |E_i| / kT$ , по аналогии с кулоновским радиусом (радиусом Онзагера)  $r_C = e^2 / 4\pi\epsilon\epsilon_0 kT$  ( $\epsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость).



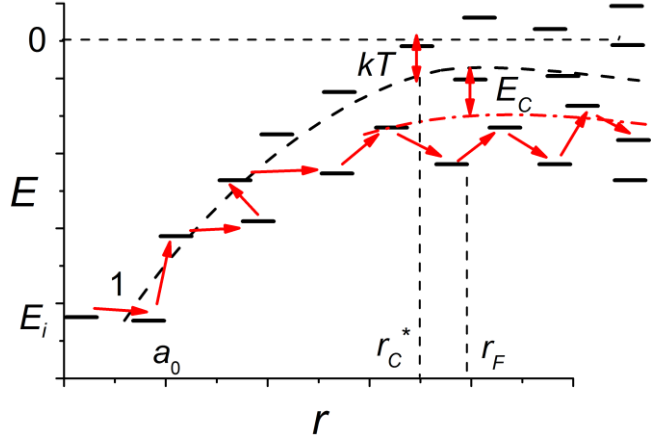


Рис. 1. Схема освобождения носителя с глубокого состояния энергии  $E_i$  при умеренной напряжённости поля. Потенциал показан штриховой линией, типичный первый прыжок с начального состояния – цифрой 1.

Подвижность вычисляется в соответствии с обычным (для предела низких полей) уравнением (с использованием соотношения Эйнштейна),

$$\mu = \frac{1}{6} \frac{e}{kT} \frac{r_{ef}^2}{\langle t \rangle}, \quad (1)$$

где  $\langle t \rangle$  – среднее время выхода носителей заряда из энергетической ямы и  $r_{ef}$  – характерная длина диффузии носителя за это время  $\langle t \rangle$  (полевая зависимость  $r_{ef}$  обсуждается ниже). Можно представить процесс освобождения как быстрый прыжок на ближайшее соседнее состояние (на расстоянии  $r_0 \approx a_0$ ), см. прыжок 1 на Рис. 1, за которым следуют многочисленные попытки выхода из квазикулоновской ямы. Время  $\langle t \rangle$  можно представить как произведение обратной «частоты попыток ухода»,  $\nu = \nu_0 \exp(-2\gamma r_0)$ , где  $\gamma$  – обратный радиус локализации,  $\nu_0$  – характерная фононная частота, и характерного числа попыток ухода из энергетической ямы, которое представляет собой обратную вероятность выхода из ямы после первого прыжка. Из условия  $U(r_0) \approx U_c(r_0) = E_i$  следует, что  $r_0 = \alpha a_0 = 0.74a_0$  (предполагается, что есть хотя бы один ближайший сосед начального состояния с энергией, близкой к  $E_i$ ). Вероятность ухода из ямы,  $\eta(E_i)$ , зависит

от начальной энергии,  $E_i$ , вследствие зависимости потенциала от  $E_i$ . Поэтому вычисление  $\langle t \rangle$  предполагает усреднение по  $E_i$  с функцией распределения  $g(E_i)$ :

$$\langle t \rangle = v^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} dE_i g(E_i) \eta^{-1}(E_i) \quad (2)$$

Для вычисления  $\eta(E_i)$  в Ур. (2) применяется точное аналитическое выражение модели Онзагера для вероятности разделения пары с «квазикулоновским» потенциалом, при учёте того, что  $U(r_0) \approx U_c(r_0) = E_i$ :

$$\eta(E_i) = \exp\left(-\frac{E_c - E_i + e\alpha a_0 F}{kT}\right) \frac{kT}{e\alpha a_0 F} \sum_{l=1}^{\infty} l \left(\frac{e\alpha a_0 F}{|E_i|}\right)^{l/2} I_l\left(\frac{2}{kT} \sqrt{e\alpha a_0 |E_i| F}\right), \quad (3)$$

где  $I_l(x)$  – модифицированная функция Бесселя первого рода  $l$ -го порядка. В Ур. (3) член  $E_c$ , отсутствующий в оригинальной модели Онзагера, появляется в связи с беспорядком. Он определяет величину понижения энергетического барьера, см. Рис. 1, и может рассматриваться как эффективный транспортный уровень для материалов с коррелированным беспорядком.

Результаты вычислений полевой зависимости подвижности для различных значений параметра беспорядка  $\sigma/kT$  представлены на Рис. 2(а), полагая  $r_{ef} = r_c^* (-\sigma^2/kT) = \alpha a_0 (\sigma/kT)^2$  в Ур. (1) и  $E_c = 0$  в Ур. (3). Из Рис. 2 (а) видно, что полевая зависимость подвижности в этой модели довольно сильна в сравнении с результатами моделирования Монте-Карло в рамках модели коррелированного беспорядка (CDM). Для улучшения полевой зависимости можно вспомнить, что, строго говоря, подвижность должна рассчитываться как  $\mu = \langle x \rangle / (F \langle t \rangle)$  вместо Ур. (1), где  $\langle x \rangle$  – средний сдвиг носителя вдоль направления электрического поля за время  $\langle t \rangle$ . Технически, полевую зависимость длины  $r_{ef}$  можно включить в Ур. (1) следующим образом. В пределе низких полей можно сделать оценку  $r_{ef} = r_c^* (-\sigma^2/kT)$ . С ростом поля  $r_{ef}$  естественным образом становится зависимым от него и

отвечает максимуму потенциала, см. Рис. 1. При  $\theta = 0$  и  $E_i = -\sigma^2/kT$ , получаем

$$r_F = \sqrt{\frac{\alpha a_0 |E_i|}{eF}} \approx \sqrt{\frac{\alpha a_0 \sigma^2}{ekTF}}. \quad (4)$$

В случае сильных полей  $r_F < r_C^*$  и  $r_{ef}$  должен уменьшаться с ростом поля. В этом пределе можно ожидать, что  $\langle t \rangle \approx \nu^{-1}$ ,  $\langle x \rangle \approx a_0$  и  $\mu \approx a_0 / (\langle t \rangle F)$ . Таким образом, приходим к следующей интерполяционной формуле для  $r_{ef}$ :

$$r_{ef}^2 = \left( r_C^{*-2} + \frac{\alpha}{6} \left( \frac{\sigma}{kT} \right)^2 r_F^{-2} \right)^{-1}. \quad (5)$$

С целью улучшения температурной зависимости подвижности можно оценить величину  $E_C$  в Ур. (3) как эффективный транспортный уровень в пределе низких полей, вычисленный в рамках модели гауссова беспорядка (GDM), поскольку носитель в точке  $r \approx r_C^*$ , находящийся энергетически близко к центру распределения, имеет множество соседних центров с близкими энергиями как в CDM, так и в GDM. В самом деле, монтекарловское моделирование показывает хорошее согласие величин эффективного транспортного уровня в случае коррелированного и некоррелированного беспорядка. Результаты вычислений с использованием Ур. (5) и эффективного транспортного уровня  $E_C$  в Ур. (3) показаны на Рис. 2 (b).

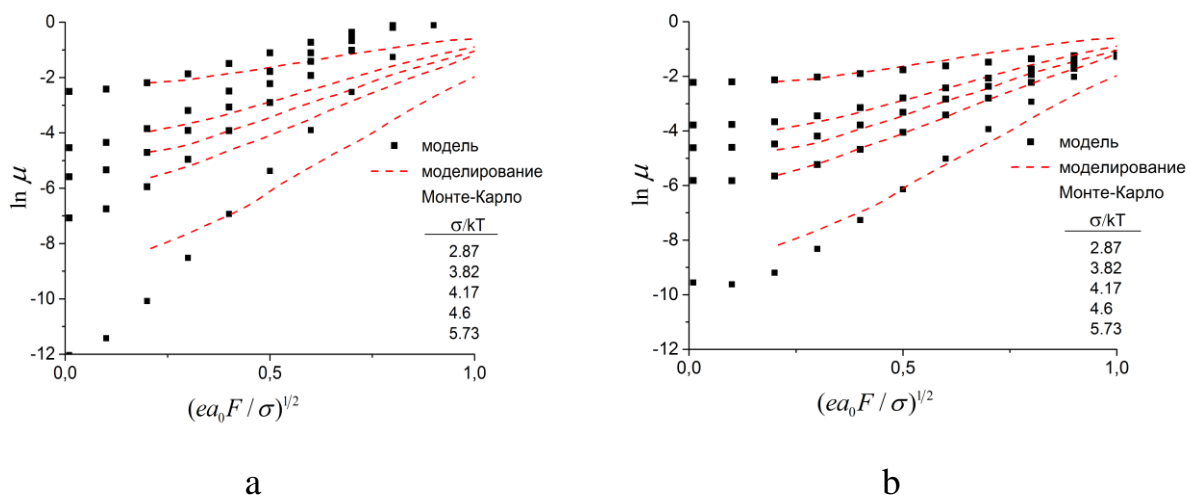


Рис. 2. Полевая зависимость подвижности в сравнении с результатами моделирования Монте-Карло в рамках CDM, при условии, что  $E_C=0$  и  $r_{ef}=r_c^*$  (а) и с использованием  $E_C$  и  $r_{ef}$  согласно формуле (5) с  $\alpha = 0.74$  (б) .

Результаты модели хорошо согласуются с численными результатами моделирования в рамках CDM. Полученное выражение, в отличие от известной формулы, полученной подгонкой результатов монте-карловского моделирования, содержит лишь одну числовую константу  $\alpha$  .

Важно, что описанный во **Второй главе** подход позволяет обосновать применимость концепции эффективного транспортного уровня в случае коррелированного беспорядка. Действительно, с начального состояния, даже глубокого, носитель освобождается преимущественно на состояние с близкой энергией, (см. шаг 1 на Рис. 1), так что фактического транспортного уровня (т.е. определённой энергии, на состояния вблизи которой освобождаются носители независимо от энергии начального состояния), не существует. Однако, за данным первым шагом, скорее всего, следует возврат обратно, а окончательное освобождение оказывается многошаговым процессом, требующим многих «попыток». При этом происходит диффузионно-дрейфовое смещение носителя на расстояние, значительно превышающее типичную длину прыжка, и он получает определённую энергию, близкую к  $E_C - E_i$  в слабом электрическом поле (с ростом напряжённости поля эта энергия понижается). Таким образом, средняя энергия носителя после освобождения с глубокого состояния не зависит от

энергии начального состояния,  $E_i$ . Действительно, в случае слабого поля  $\eta(E_i) = \exp[-(E_C - E_i)/kT]$ , и Ур. (2) даёт

$$\langle t \rangle^{-1} = \nu \exp\left[-(\sigma/kT)^2 - E_C/kT\right], \quad (6)$$

как и для некоррелированного беспорядка. Причина заключается в следующем: носитель покидает яму через центры на расстоянии  $r \approx r_C^*$ , где средняя энергия прыжковых центров близка к нулю, и ширина распределения близка к  $\sigma$ , и, таким образом, корреляция с энергией начального состояния слаба. Кроме того, энергетические корреляции близких состояний с  $E \approx E_C$  являются дополнительным аргументом в пользу описания транспорта с помощью концепции транспортного уровня. С ростом напряжённости поля можно описать пул-френкелевскую зависимость подвижности, формально введя полевою зависимость такого типа в эффективный транспортный уровень в Ур. (6):  $E_C(F) = E_C(0) - \text{const}\sqrt{F}$ .

Ещё одним важным результатом является оценка пространственного масштаба  $r_{ef}$  – размера «квазикулоновской ловушки», окружающей глубокое состояние. В предельных случаях слабого и сильного поля  $r_{ef} = r_C^* (-\sigma^2/kT) = \alpha a_0 (\sigma/kT)^2$  и  $r_{ef} = r_F$  (Ур. (4)) соответственно. Следует заметить, что описание прыжкового транспорта с помощью формализма модели многократного захвата (с эффективным транспортным уровнем  $E_C$  вместо края подвижности) применимо только в том случае, если пространственный масштаб рассматриваемой задачи (например, толщина слоя) намного превышает  $r_{ef}$ . В слабом поле оценка даёт  $r_{ef} \approx r_C^* \approx 12$  нм при типичных числовых значениях параметров  $\sigma/kT = 4$  и  $a_0 = 1$  нм.

**Третья глава** посвящена изучению зависимости подвижности носителей заряда от концентрации носителей в органических соединениях с гауссовым некоррелированным и коррелированным беспорядком, в частности, влиянию заполнения «хвоста» глубоких локализованных

состояний и микроскопических кулоновских взаимодействий на эту зависимость.

В первом разделе **Третьей главы** проверяется применимость простого выражения для подвижности при прыжковом характере проводимости, полученное на основе теории протекания для материалов с некоррелированным беспорядком,

$$\mu(c) = \frac{G}{n} = \frac{\mu_0}{c} \exp \left[ -\frac{E_C - E_F(c)}{kT} \right], \quad (7)$$

где  $c$  – относительная концентрация носителей,  $c = n/N_0$ ,  $n$  и  $N_0$  – концентрации носителей и ЛС, соответственно,  $G$  – проводимость,  $E_F$  – квазиуровень Ферми,  $E_C$  – критическая энергия, фактически – транспортный уровень,  $\mu_0 \approx (\omega_0 a^2 / 6\sigma) \exp(-2\gamma a_0)$ ,  $a \geq a_0$  – типичная длина прыжка,  $a_0 = N_0^{-1/3}$  – среднее расстояние между ЛС,  $\omega_0$  – частотный фактор. Учитывается вероятность того, что состояние, на которое прыгает носитель, уже может быть занято другим носителем: вычисляется зависимость эффективного транспортного уровня  $E_C$  от концентрации, а также получено аналитическое приближение зависимости квазиуровня Ферми от концентрации носителей заряда в диапазоне  $2.5 < \sigma/kT < 7$ :

$$\frac{E_F(c)}{kT} = \frac{1}{a(c)} \ln(2c_*c), \quad (8)$$

где  $a(c) = 1 - v \ln^{-h}(1/c) / (1 + c_*/c)$ ,  $v = v_1 - v_2 \sigma/kT$ ,  $h = v_3 - v_4 \sigma/kT$ ;  $v_1 = 2.05$ ,  $v_2 = 1.51$ ,  $v_3 = 2.13$ ,  $v_4 = 0.07$  – подгоночные параметры.

Также введена зависимость транспортного уровня от напряжённости поля  $F$ , которая, согласно Ур. (7), обеспечивает хорошо известную феноменологическую, т.н. Пул-Френкелевскую зависимость подвижности от  $F$ . Зависимость от температуры соответствует теории коррелированного беспорядка Новикова и соавт.,

$$E_c(F) = E_{c0} + kT\varphi\sqrt{F(c)}, \varphi = \tilde{C} \left[ (\sigma/kT)^{3/2} - \Gamma \right], \quad (9)$$

где  $E_{c0}$  - значение эффективного транспортного уровня в пределе низких полей,  $\tilde{C} = 1.33 \cdot 10^{-5} (\text{м/В})^{1/2}$  и  $\Gamma = 1.96$ .

Для расчёта вольт-амперных характеристик однослойного органического светодиода (OLEDa), используется упрощённая теория токов, ограниченных объёмным зарядом (без учёта диффузии). Аналитически решается система уравнений, включающая уравнение Пуассона и уравнение непрерывности с граничными условиями Мотта-Герни при  $x = 0$ :

$$j = e\mu(x)n(x)F(x) = eN_0\mu(c)cF(c), \quad (10)$$

$$\frac{\partial F}{\partial x} = \frac{en}{\varepsilon\varepsilon_0} = \frac{eN_0}{\varepsilon\varepsilon_0}c, \quad (11)$$

$$F(0) = 0, V = \int_0^L dx F(x), \quad (12)$$

где  $j$  – плотность тока,  $e$  – заряд электрона,  $V$  – напряжение,  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая постоянная,  $\varepsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость полимера,  $L$  – толщина слоя между двумя электродами. Зависимость  $\mu(c)$  вычисляется согласно Ур. (7), используя Ур. (8)-(9).

На Рис. 3 изображены вольт-амперные характеристики полимерного слоя (NRS-PPV) для различных температур без и с полевой зависимостью подвижности в сравнении с экспериментальными данными. Значения параметров: толщина слоя  $L = 560$  нм, типичная прыжковая длина  $a = 1.8$  нм,  $2\gamma a_0 = 10$ , ширина гауссова энергетического распределения  $\sigma = 0.14$  эВ, частоты перехода  $\omega_0 = 4.0 \cdot 10^{17} \text{ с}^{-1}$  и  $\omega_0 = 2.5 \cdot 10^{17} \text{ с}^{-1}$ , для случаев транспортного уровня, зависящего и не зависящего от поля, соответственно. Очевидно, что представленная модель даёт значительно лучшую подгонку экспериментальных результатов при сильных полях, чем расширенная модель гауссова беспорядка (EGDM, слово «расширенная» здесь и далее отвечает включению в модель зависимости подвижности от концентрации).

Стоит отметить, что данная модель не учитывает диффузию носителей заряда, что может быть причиной отклонений в области низких полей.

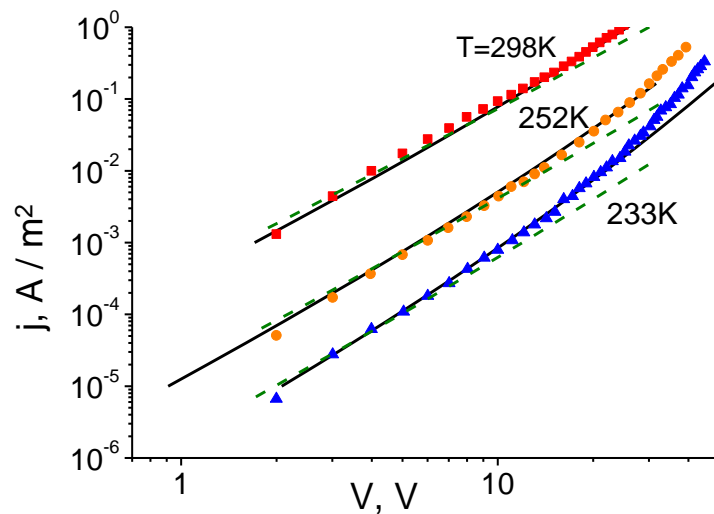


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики полимерного слоя для разных температур, сплошные и пунктирные линии показывают результаты представленной модели и EGDM соответственно, символы – экспериментальные данные.

Также в первом разделе **третьей главы** рассмотрен другой эффект, влияющий на зависимость подвижности от концентрации – сильное кулоновское отталкивание случайно сблизившихся зарядов, которое ускоряет освобождение носителей с глубоких состояний. Для исследования этого эффекта при некоррелированном беспорядке рассматривается носитель (пробный заряд), совершающий прыжок на типичное расстояние  $\Delta r$  (близкое к среднему расстоянию между прыжковыми центрами). Кулоновская энергия взаимодействия соседних одноимённых зарядов с пробным зарядом после прыжка изменяется случайным образом на величину  $\Delta U$ . При умеренной концентрации носителей существенное влияние на прыжок будет оказывать только самый ближайший сосед на расстоянии  $r$ . Можно считать, что величина микроскопического кулоновского поля,  $F = e/kr^2$ , где  $\kappa = 4\pi\epsilon\epsilon_0$ , пропорциональна изменению потенциальной энергии  $\Delta U$ , т. к.  $\Delta r/r \ll 1$ :

$$\Delta U = \frac{e^2}{\kappa|\vec{r}|} - \frac{e^2}{\kappa|\vec{r} + \Delta\vec{r}|} \approx eF\Delta r \cos\theta + \Delta U^{(2)} \approx eF_0\Delta r, \quad (13)$$



где  $\theta$  - угол между направлениями поля и прыжка,  $F_0$  - проекция поля на направление прыжка. Очевидно, в данном приближении  $\Delta U$  есть не что иное, как энергия взаимодействия пробного заряда с точечным диполем  $\vec{p} = e\Delta\vec{r}$ , который находится на расстоянии  $r$  от него, см. Рис. 4.

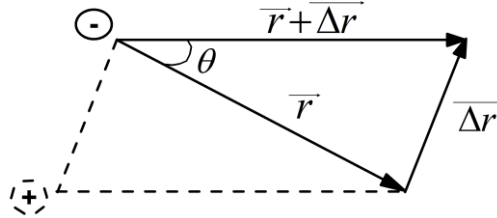


Рис. 4. Схема прыжка пробного заряда. Показаны ближайший соседний заряд и модельный заряд противоположного знака, образующие диполь.

Для прыжка  $\Delta\vec{r}$  все направления равновероятны, следовательно, ориентация диполей случайна. Для функции распределения по  $\Delta U$  получаем:

$$\begin{aligned}
 P(\Delta U) &= \frac{1}{2} \int_0^\infty w(r) dr \int_{-1}^1 d(\cos\theta) \delta\left(\Delta U - \frac{e^2 \Delta r \cos\theta}{\kappa r^2}\right) = \\
 &= \frac{\kappa}{2e^2 \Delta r} \int_0^\infty w(r) r^2 \theta\left(\frac{e^2 \Delta r}{\kappa r^2} - \Delta U\right) \theta\left(\frac{e^2 \Delta r}{\kappa r^2} + \Delta U\right) dr = \frac{\kappa}{2e^2 \Delta r} \int_0^{\sqrt{e^2 \Delta r / \kappa |\Delta U|}} w(r) r^2 dr
 \end{aligned} \tag{14}$$

где  $w(r)$  - функция распределения по модулю расстояния до ближайшего соседа. Вид этой функции выбран из следующих соображений: 1) дальняя асимптотика отвечает распределению Пуассона (случайное распределение ближайших соседей); 2) необходимо учитывать кулоновское отталкивание при малых значениях  $r$ , при этом, вследствие энергетического беспорядка, один из носителей занимает более глубокое состояние, а движение другого является адиабатически быстрым, поэтому при малых  $r$  зависимость  $w(r)$  можно считать квазиравновесной,  $w(r) \propto \exp[-U(r)/kT]$ , где  $U(r) = e^2/\kappa r$ .

Таким образом,

$$w(r, c) = Ar^2 \exp\left(-\frac{e^2}{\kappa k T r}\right) \exp\left(-\frac{4\pi}{3} N_0 c r^3\right), \quad (15)$$

где  $A$  – нормировочный коэффициент. Перейдя в уравнении (14) от потенциальной энергии к модулю напряжённости кулоновского поля, получаем следующую функцию распределения с нормировочным коэффициентом  $C_F$ :

$$\Phi(F_0, c) = C_F \int_0^{\sqrt{\frac{e}{\kappa|F_0|}}} r^2 w(r, c) dr. \quad (16)$$

Функция  $\Phi(F_0, c)$  содержит относительную концентрацию носителей,  $c$ , как параметр, поскольку этот параметр содержит и функция  $w$ .

Зависимость подвижности от концентрации можно вычислить усреднением «локальной» подвижности  $\mu(F_0, c)$ , вычисленной для определённой напряжённости микроскопического поля  $F_0$ , с функцией распределения  $\Phi(F_0, c)$ . Рассмотрим зависимость подвижности от концентрации в предельном случае слабого внешнего поля, когда зависимостью подвижности от этого поля можно пренебречь:

$$\mu(c) = \int_0^{\infty} dF_0 \Phi(F_0, c) \mu(F_0, c). \quad (17)$$

Для локальной подвижности носителей,  $\mu(F_0, c)$ , использованы выражения (7), (8), (9), где в качестве поля  $F$  используется микроскопическое поле  $F_0$ .

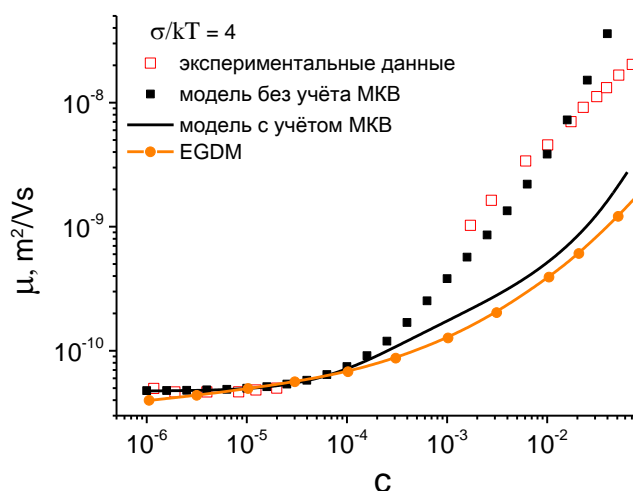


Рис. 5. Зависимость подвижности от концентрации носителей в слабом внешнем поле для параметра беспорядка  $\sigma/kT = 4$ . Пустые символы – экспериментальные данные. Черным цветом показаны результаты расчёта по уравнению (7) с учётом (символы), см. ур. (15)-(17), и без учёта (сплошная линия) микроскопических кулоновских взаимодействий (МКВ) носителей заряда. Линией с символами показаны результаты расширенной модели гауссова беспорядка EGDM.

Результаты вычислений зависимости подвижности от концентрации при слабом внешнем поле и их сравнение с экспериментальными данными и с расширенной моделью гауссова беспорядка (EGDM) показаны на Рис. 5. Надо заметить, что экспериментальные данные (см. пустые символы) охватывают области лишь низких и высоких концентраций. Качественное согласие с экспериментальными данными достигается при использовании значений  $\tilde{C} = 8.85 \cdot 10^{-5} (\text{м/В})^{1/2}$  и  $\Gamma=2$ . Из Рис. 5 видно, что при использовании умеренного параметра беспорядка ( $\sigma/kT = 4$ ) модель с учётом микроскопических кулоновских взаимодействий (МКВ) дает результат, качественно согласующийся с экспериментальными данными (кроме области очень высоких концентраций), в то время как остальные модели не обеспечивают достаточного роста подвижности.

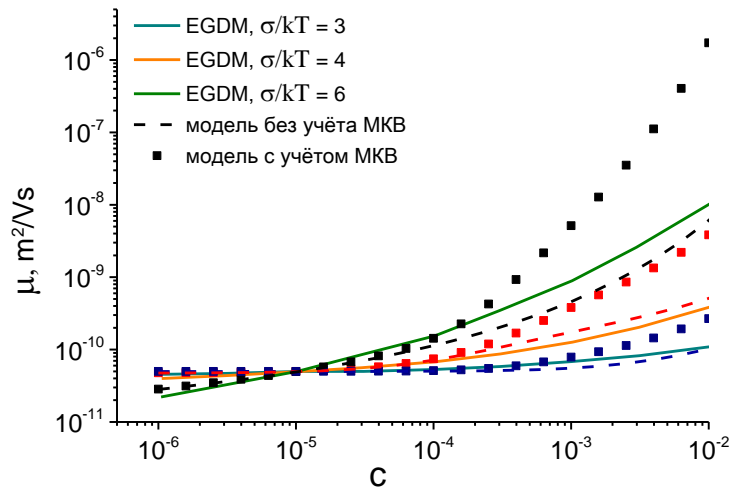


Рис. 6. Зависимость подвижности от концентрации носителей для разных значений параметра беспорядка  $\sigma/kT$  с учётом (символы) и без учёта (пунктир) МКВ в сравнении с результатами расширенной модели гауссова беспорядка (EGDM) (сплошные линии).  $\sigma/kT = 6, 4$  и  $3$ , сверху вниз.

Рис. 6 иллюстрирует влияние величины параметра беспорядка на зависимости  $\mu(c)$ , рассчитанные в соответствии с представленной моделью и с EGDM. Видно, что и сила зависимости, и влияние МКВ возрастают с ростом  $\sigma/kT$ . В целом, EGDM дает результаты, близкие к модели данной работы без учета МКВ, хотя отклонения возрастают с ростом  $\sigma/kT$ .

Используя подход, развитый в второй главе, можно рассчитать подвижность в случае коррелированного беспорядка при отсутствующем внешнем поле ( $F \rightarrow 0$ ). Однако, расчёты в вышеуказанной главе были проведены для случая малой концентрации носителей заряда со значением характерной энергии, с которой вероятнее всего происходит освобождение носителей  $E_{char} = -\sigma^2/kT$ . Вообще говоря, при умеренных концентрациях характерную энергию следует определять как

$$E_{char}(c) = E_{\max} \left( g(E) \left[ 1 + \exp\left(\frac{E - E_F(c)}{kT}\right) \right]^{-1} \right),$$

то есть энергию, при которой

вероятность заряда находиться в данной области распределения максимальна с учётом заполнения состояний. Концентрация учитывается через уровень Ферми (который естественным образом от неё зависит). Далее, заполнение

конечных состояний следует учитывать и при расчёте вероятности выхода из потенциальной ямы (учитывается вероятность того, что состояние, на которое совершается прыжок - занято):

$$\langle t \rangle(c, F) = \nu^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} dE_i g(E_i) (1 - f_F(c, E_i)) \eta^{-1}(F, E_i), \quad (18)$$

где  $f_F(E, c) = \left[ 1 + \exp\left(\frac{E - E_F(c)}{kT}\right) \right]^{-1}$  - функция распределения Ферми.

Таким образом, для случая низких полей во втором разделе **Третьей главы** была рассчитана зависимость подвижности от концентрации и было проведено ее сравнение с экспериментальными данными и данными расширенной модели коррелированного беспорядка (ECDM). В расчётах использовалось упрощённое выражение  $\eta(E_i) = \exp[-(E_c - E_i)/kT]$ , а так же значение  $r_{ef} = r_c^*(E_{char})$ . Результаты вычислений представлены на Рис. 7. Из рисунка видно, что порядок роста подвижности с концентрацией в этой модели соответствует ECDM.

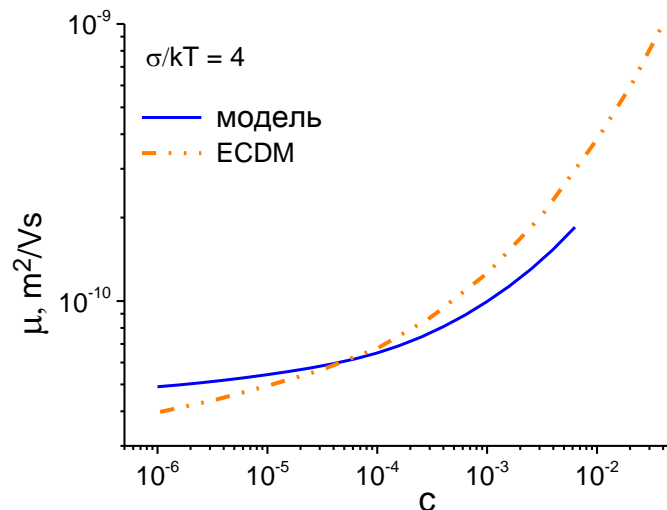


Рис. 7. Зависимость подвижности от концентрации носителей для случая коррелированного беспорядка в слабом внешнем поле для параметра беспорядка  $\sigma/kT = 4$ . Синим цветом показаны результаты расчётов согласно модели, представленной в данном разделе. Оранжевым цветом показаны результаты расширенной модели коррелированного беспорядка (ECDM).

## Основные результаты и выводы работы

1. Получено аналитическое выражение для зависимости подвижности от напряжённости электрического поля для различных температур при малой концентрации носителей в органических материалах с коррелированным беспорядком, исходя из аналогии между освобождением носителя с глубокой ловушки и разделением пары зарядов противоположного знака, связанных кулоновским взаимодействием, с применением концепции транспортного уровня. Это выражение, в отличие от известной формулы, полученной подгонкой результатов монте-карловского моделирования, содержит лишь одну числовую константу  $\alpha$ , значение которой известно из численного моделирования, проведённого в других работах. Применение полученной формулы для подвижности намного сокращает время расчётов по сравнению не только с монте-карловским моделированием, но и с другими численными методами (например, численным решением уравнения баланса). Развитый подход подтверждает применимость концепции эффективного транспортного уровня к дипольным стёклам.
2. Получено аналитическое выражение для зависимости подвижности от концентрации, на основе концепции транспортного уровня, при учёте эффекта заполнения «хвоста» глубоких локализованных состояний. Расчёт вольт-амперных характеристик органических слоёв с использованием полученного выражения демонстрирует хорошее согласие с экспериментом и доказывает важность учёта зависимости подвижности от величины электрического поля в случае сильных полей.
3. Показано, что на зависимость подвижности носителей заряда от их концентрации при малых значениях напряжённости электрического поля существенно влияет не только заполнение «хвоста» глубоких

состояний, но и кулоновское взаимодействие случайно оказавшихся рядом зарядов. Результатом микроскопических кулоновских взаимодействий (МКВ) является значительный рост подвижности при умеренных концентрациях, если полевая зависимость подвижности достаточно сильна. Нужно подчеркнуть, что из анализа экспериментальных данных можно извлечь различные значения параметров, с учётом или без учёта МКВ. Учёт МКВ приводит к лучшему согласию с экспериментальными данными и даёт, таким образом, более точное определение параметра беспорядка,  $\sigma / kT$ .

**Основные публикации по теме диссертации в журналах, индексируемых  
в базах данных SCOPUS и (или) Web of Science**

1. В.Р. Никитенко, А.Ю. Саунина. Вольт-амперные характеристики слоев неупорядоченных органических материалов в режиме ограничения объёмным зарядом на основе концепции транспортного уровня. // Физика и техника полупроводников, 2015, Т. 49, №10, С. 1393-1396.
2. V.R. Nikitenko, A.Y. Saunina. I-V characteristics of disordered organic layers, on the base of transport level concept // Physics Procedia, 2015, Т. 72, PP. 438-443.
3. V.R. Nikitenko, A.Yu. Saunina, A.P. Tyutnev, O.V. Prezhdo. Analytic modelling of field dependence of charge mobility and applicability of the effective transport level concept to an organic dipole glass // Journal of Physical Chemistry C, 2017, Т. 121, № 14, PP. 7776-7781.
4. V.R. Nikitenko and A.Yu. Saunina. Multiple-trapping formalism for the description of charge transport in disordered organic semiconductors with correlated energy disorder // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2019, Т. 498, P. 012045.
5. V.R. Nikitenko and A.Yu. Saunina. Effect of microscopic Coulomb interactions on concentration dependence mobility of charge carriers in organic materials // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2019, Т. 498, P. 012046.