

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

на правах рукописи



Хан Максим Дмитриевич

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОДВИЖНОСТИ И  
КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ НЕРАВНОВЕСНЫХ  
НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ТОНКИХ СЛОЯХ  
НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ  
ПОЛУПРОВОДНИКОВ**

Специальность 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва 2022

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»

**Официальные  
оппоненты:**

**Новиков Сергей Витальевич**

доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории электронных и фотонных процессов в полимерных наноматериалах Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

**Сибатов Ренат Тимергалиевич**

доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории перспективных процессов ФГБНУ «НПК «Технологический центр»

**Ормонт Михаил Александрович**

кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры физики полупроводников и криоэлектроники МГУ имени М.В. Ломоносова

Защита диссертации состоится «29» июня 2022 г. в 15 ч. 00 мин. 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 «\_\_» \_\_\_\_\_ 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного  
совета МИФИ.01.02

д.ф.-м.н., доцент



Руднев Игорь Анатольевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Фундаментальное понимание переноса (транспорта) заряда в неупорядоченных органических полупроводниках, который, будучи прыжковым, существенно отличается от транспорта в классических полупроводниках, имеет большое практическое значение в виду растущего применения органических материалов в электронных устройствах, таких как светодиоды, фотовольтаические элементы, полевые транзисторы, элементы памяти. Большинство экспериментальных и теоретических исследований переноса заряда связано с установившейся подвижностью из-за ее практической важности. Сочетание стационарных и нестационарных измерений, таких как хорошо известный времяпролетный эксперимент (ВПЭ), является надёжным способом получения информации о подвижности и других параметрах неупорядоченных органических материалов. А поскольку толщина активных слоёв органических устройств обычно не превышает 100 нм, их структура и связанные с ней транспортные характеристики могут значительно отличаться от более толстых слоёв ( $> 1$  мкм). Одним из методов измерения подвижности в органических плёнках толщиной порядка 100 нм является CELIV (Charge Extraction by Linearly Increasing Voltage, экстракция заряда линейно возрастающим напряжением), вариантом которого является фото-CELIV. В этом случае носители заряда генерируются импульсом света, и их начальное распределение может быть сильно неравновесным, как и в случае времяпролётного эксперимента при достаточно низких температурах. Равновесие устанавливается лишь в ходе транспорта. При малой толщине образца и достаточно большом беспорядке следует ожидать, что транспорт будет проявлять ряд аномальных характеристик, а именно – аномально большой разброс носителей по координате и убывание дрейфовой скорости со временем. Даже если дрейфовая скорость уже установилась, коэффициент диффузии, будучи аномально велик, продолжает возрастать на длительном интервале времени (т. н. полевая диффузия). Именно эффектам неравновесности транспорта и аномальной дисперсии носителей уделяется наибольшее внимание в данной работе.

## **Цель работы**

Получение аналитических выражений переходного тока в различных экспериментальных условиях для корректного определения зависимости подвижности и коэффициента диффузии неравновесных носителей заряда в неупорядоченных органических полупроводниках от температуры и напряжённости электрического поля.

## **Задачи работы**

1. Получение аналитических зависимостей переходного тока от времени для условий времяпролётных экспериментов с учётом неравновесности транспорта в широком диапазоне напряжённости электрического поля и температуры.
2. Получение аналитических выражений для подвижности и коэффициента диффузии в зависимости от параметров энергетического и позиционного беспорядка.
3. Получение аналитических выражений для переходного тока в условиях эксперимента по экстракции заряда линейно возрастающим напряжением.

## **Научная новизна**

1. Впервые дано аналитическое описание неравновесного транспорта в условиях времяпролётного эксперимента при совместном применении концепций транспортного уровня и эффективной температуры.
2. Впервые предложена аналитическая модель для описания неравновесного транспорта с учётом недиагонального (пространственного) беспорядка.
3. Впервые дано аналитическое описание в рамках единой модели как умеренно неравновесного, так и сильно неравновесного транспорта в условиях эксперимента по экстракции заряда линейно возрастающим напряжением.

## **Теоретическая и практическая значимость работы**

Результаты работы дают более простое и физически ясное в сравнении с моделированием Монте-Карло аналитическое описание аномальным зависимостям переходного тока, наблюдающимся в экспериментах. Тем самым результаты работы позволяют повысить эффективность моделирования устройств органической электроники, уменьшая время расчётов.

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

1. Аналитическая модель, использующая концепции транспортного уровня и эффективной температуры, позволяет получить временные зависимости переходного тока в условиях времяпролётного эксперимента, в том числе в сильно неравновесном режиме, которые в широком диапазоне температур и напряжённости поля хорошо согласуются с результатами эксперимента и моделирования Монте-Карло.
2. Учёт недиагонального (пространственного) беспорядка даёт корректное описание аномально широких «хвостов» переходного тока, наблюдающихся во времяпролётных экспериментах.
3. Аналитическая модель для теоретического анализа переходного тока в условиях эксперимента по экстракции заряда линейно возрастающим напряжением (CELIV) позволяет определять «истинную» (квазиравновесную) подвижность по данным измерений, проведённых не только в квазиравновесном, но и в неравновесном режиме транспорта.

## **Личный вклад автора**

Вклад автора диссертационной работы заключается в непосредственном участии в постановке задач, разработке аналитических моделей неравновесного транспорта в различных экспериментальных условиях и обсуждении результатов. Все представленные в работе расчёты согласно разработанным моделям, а также анализ и оформление результатов проведены лично автором.

## **Достоверность полученных в работе результатов**

Достоверность полученных результатов подтверждается обоснованным применением известных теоретических моделей и концепций, а также хорошим количественным согласием с результатами времяпролётных экспериментов и их численного моделирования. Полученные результаты неоднократно апробированы на всероссийских и международных конференциях, опубликованы в ведущих рецензируемых журналах.

## **Публикации**

По теме диссертационной работы опубликовано 13 печатных работ, в том числе 5 – в журналах, включенных в базы данных Web of Science и (или) SCOPUS, 4 – в рецензируемых изданиях, 8 – в сборниках трудов всероссийских и международных конференций.

## **Апробация результатов работы**

Основные результаты, полученные в диссертационной работе, были изложены на следующих всероссийских и международных конференциях:

1. 7-ая Международная Осенняя Школа-конференция по Органической Электронике «IFSOE-2021». (Россия, Москва, 13-16 сентября 2021 г.)
2. 11-ая Международная научно-практическая конференция по физике и технологии наногетероструктурной СВЧ-электроники «Мокеровские чтения». (Россия, Москва, 28 октября 2020 г.)
3. Международная конференция по Достижениям в области Органических и Гибридных электронных Материалов «АОНМ19». (Хорватия, Дубровник, 17-20 марта 2019 г.)
4. Физикохимия – 2018: XIII КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ, АСПИРАНТОВ И СТУДЕНТОВ ИФХЭ РАН. (Россия, Москва, 04–06 декабря 2018 г.)
5. 7-я школа-конференция по Атомистическому Моделированию Функциональных Материалов «ASFM 2018 Fall». (Россия, Москва, 12-13 сентября 2018 г.)
6. 6-я школа-конференция по Атомистическому Моделированию Функциональных Материалов «ASFM 2017 Winter». (Россия, Москва, 7-8 декабря 2017 г.)
7. 4-я школа-конференция по Атомистическому Моделированию Функциональных Материалов «ASFM 2016 Spring». (Россия, Москва, 24-25 мая 2016 г.)
8. Международная научная конференция «АтомТех-2015.электрофизика». (Россия, Москва, 17-19 ноября 2015 г.)
9. Международная школа-конференция по органической электронике «IFSOE-2014». (Россия, Московская область, Пансионат Союз Газпром, 21-26 сентября 2014 г.)

## **Структура и объём работы**

Диссертационная работа состоит из введения, трёх глав, выводов и списка литературы. Объем составляет 114 страниц, включая 20 рисунков, 172 формулы и список литературы из 99 библиографических наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** содержится обоснование актуальности проводимых исследований и излагаются цели диссертационной работы. Отмечены новизна и практическая значимость работы, представлены сведения об апробации результатов работы и публикациях.

В **главе 1** содержится литературный обзор, посвященный основным теоретическим методам и моделям, используемым для описания транспорта носителей заряда в неупорядоченных органических полупроводниках, особенно модели гауссова беспорядка (МГБ) и концепции транспортного уровня. Последняя позволяет применить сравнительно простой формализм модели многократного захвата (ММЗ) для описания прыжкового транспорта.

Транспорт в данных материалах характеризуется некоторыми особенностями. Слабость межмолекулярного взаимодействия вкупе со структурным беспорядком приводит к тому, что все состояния электронов сильно локализованы. Источником беспорядка при этом служит флуктуация энергий поляризации. Носитель заряда поляризует соседние молекулы и взаимодействует с их дипольными моментами, структурный беспорядок при этом приводит к флуктуации энергии взаимодействия, т. е. к энергетическому беспорядку. Также следует отметить, что разность между средними энергиями состояний электронов и дырок в неупорядоченных органических полупроводниках много больше, чем ширина запрещенной зоны в классических полупроводниках. Вследствие этого проводимость практически полностью создаётся неравновесными носителями заряда, которые либо инжектируются с электродов, либо генерируются импульсом света.

Для описания беспорядка в органических материалах используется МГБ. В ней энергетическое распределение локализованных состояний описывается гауссовой функцией с характерной шириной  $\sigma$ :

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

где  $N$  – число локализованных состояний в единице объема.

Вследствие того, что все состояния электронов сильно локализованы, классический надбарьерный переход практически невозможен. Поэтому транспорт носителей осуществляется

посредством туннельных переходов (прыжков) между локализованными состояниями с участием фононов. При этом частота переходов описывается формулой Миллера-Абрахамса:

$$\nu(r, E, E') = \omega_0 \exp[-u(r, E, E')], \quad (2)$$

где  $u(r, E, E') = 2\gamma r + (E' - E)\eta(E' - E)/kT$  – прыжковый параметр,  $\eta(x)$  – единичная функция,  $E$  – энергия начального состояния,  $E'$  – энергия конечного состояния,  $r$  – расстояние между состояниями,  $\omega_0 = \nu_0 \exp(-2\gamma a_0)$  – частотный фактор,  $\nu_0$  – фононная частота,  $\gamma$  – обратный радиус локализации,  $a_0 \approx N^{-1/3}$  – характерное прыжковое расстояние,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура.

Также для описания процесса переноса в органических полупроводниках используется концепция транспортного уровня,  $E_c$ , который выступает в качестве края подвижности, так что расположенные вблизи него по энергии локализованные состояния являются «проводящими», поскольку вносят основной вклад в перенос, а состояния ниже по энергии – «ловушками». Транспорт носителей происходит путем освобождения с ловушек в «проводящие» состояния с последующим захватом на другую ловушку. На основе концепции транспортного уровня, транспорт описывается системой уравнений ММЗ, которая изначально была разработана для неорганических неупорядоченных полупроводников. Эти уравнения связывают между собой полную плотность носителей,  $p(x, t)$ , и плотность носителей в проводящих состояниях («свободных»),  $p_c(x, t)$ :

$$\partial \rho(x, t, E) / \partial t = (p_c(x, t) / N \tau_0) g(E) - \omega(E) \rho(x, t, E), \quad (3)$$

$$p(x, t) = p_c(x, t) + \int_{-\infty}^{E_c} dE \rho(x, t, E), \quad (4)$$

$$\partial p(x, t) / \partial t + \mu_c F_0 \partial p_c(x, t) / \partial x = 0, \quad (5)$$

где  $\rho(x, t, E)$  – плотность носителей заряда, захваченных на ловушки,  $\tau_0$  – время жизни свободных носителей до момента захвата,  $\mu_c$  – подвижность свободных носителей,  $F_0$  – напряженность электрического поля.

Поскольку справедлива концепция транспортного уровня,  $E_c$ , частота ухода с глубоких состояний выглядит так же, как в случае освобождения с ловушек в зону делокализованных состояний:

$$\omega(E) = \omega_0 \exp[-(E_c - E)/kT]. \quad (6)$$

При сильно неравновесной начальной генерации, в условиях сильного беспорядка, когда распределение времен освобождения аномально велико, носители, захваченные ранее на достаточно глубокие состояния, не успевают с них освободиться к данному моменту времени. Демаркационная энергия,

$$E_d(t) = E_c - kT \ln(\omega_0 t), \quad (7)$$

– это уровень, ловушки с энергиями ниже которого называем «глубокими» в данный момент. Время установления квазиравновесия может превышать время пролёта (сильно неравновесный, или дисперсионный транспорт). При этом разброс координат носителей в ходе их дрейфа аномально велик.

В случае умеренно неравновесного транспорта аномальный разброс координат дрейфующих носителей описывается диффузионно-подобным членом (т. н. полевая диффузия) в уравнении неравновесного транспорта:

$$\begin{aligned} \partial p(x,t)/\partial t + \mu(t) F_0 \partial p(x,t)/\partial x - D(t) \partial^2 p(x,t)/\partial x^2 = \\ = -\lambda(t) [p(x,t) - p(x,0)], \end{aligned} \quad (8)$$

где  $\mu(t) \approx \mu_c \theta_1(t)$  – подвижность носителей,  $D(t) = D_T(t) + D_F(t)$  – полный коэффициент диффузии,  $D_T(t) = (kT/e) \mu(t)$  – коэффициент обыкновенной диффузии,  $D_F(t) = \mu^2(t) F_0^2 \langle t_{\text{rel}} \rangle(t)$  – коэффициент полевой диффузии,  $\langle t_{\text{rel}} \rangle(t) = \theta_1(t)/\theta_2(t)$  – среднее время освобождения носителя с ловушки,  $e$  – заряд электрона,  $\lambda(t) \approx \theta_1(t)/\tau(t)$ ,

$$\tau(t) = N \tau_0 \left[ \int_{-\infty}^{E_d(t)} dE g(E) \right]^{-1},$$

$$\theta_m(t) = N \tau_0 \omega_0^m \left[ \int_{E_d(t)}^{E_c} dE g(E) \exp(m(E_c - E)/kT) \right]^{-1}.$$

Также для правильного описания полевой зависимости подвижности используется концепция эффективной температуры.

Обычная температура  $T$  заменяется эффективной температурой  $T_{\text{eff}}$ , которая, согласно предшествующим работам, определяется как

$$T_{\text{eff}} = \sqrt{T^2 + (\kappa e F_0 / k \gamma)^2}, \text{ где } \kappa = 0.67. \quad (9)$$

В конце главы приводится описание основных экспериментальных методов, используемых для определения подвижности в данных материалах – ВПЭ и CELIV.

**Глава 2** посвящена аналитическому моделированию транспорта носителей заряда в условиях времяпролётного эксперимента.

Предложен приближённый способ аналитического описания транспорта носителей заряда в тонких слоях неупорядоченных органических материалов. Плотность носителей заряда можно найти из уравнения (8), которое описывает неравновесный транспорт. Показано, что при умеренном беспорядке можно пренебречь правой частью уравнения (8), которая описывает задержку носителей на «глубоких» состояниях. В случае, когда влиянием электродов можно пренебречь, ограниченным решением уравнения (8) в указанном приближении является гауссова функция:

$$p(x, t) = \sigma_0 [4\pi \tilde{D}(t)]^{-1/2} \exp \left[ -(x - M(t))^2 / 4\tilde{D}(t) \right], \quad (10)$$

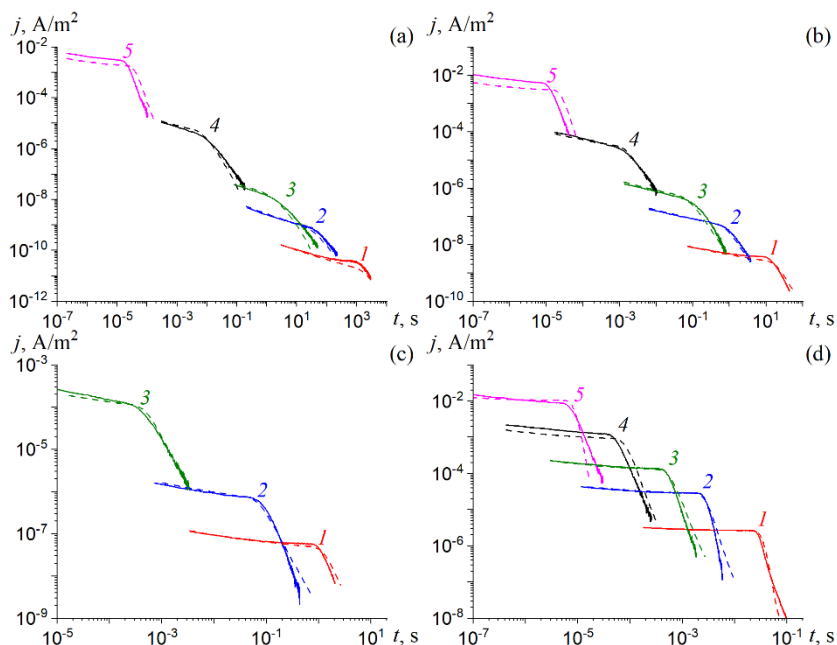
где  $\tilde{D}(t) = \int_0^t D(\tau) d\tau$ ,  $M(t) = F_0 \int_0^t \mu(\tau) d\tau$ ,  $\sigma_0$  – поверхностная плотность фотогенерированных носителей заряда. Плотность переходного тока в слое толщиной  $L$  имеет следующий вид:

$$j(t) = e\mu(t)F_0L^{-1} \int_0^L p(x, t) dx. \quad (11)$$

Используя уравнения (10) и (11), получаем выражение для плотности тока в случае генерации в тонком слое для условий ВПЭ:

$$j(t) = 0.5e\sigma_0\mu(t)F_0L^{-1} \operatorname{erfc} \left[ (M(t) - L) / 2\sqrt{\tilde{D}(t)} \right]. \quad (12)$$

Таким образом, предлагается простая аналитическая модель для описания переходного тока носителей заряда в тонких слоях неупорядоченных органических материалов с гауссовым распределением прыжковых центров по энергии. Корректность сделанных приближений подтверждается сравнением с данными моделирования Монте-Карло (МК). Полученное аналитическое решение для переходного тока сильно упрощает вычисления, что важно, например, при моделировании эксперимента CELIV.



**Рис. 1.** Временные зависимости токов ВПЭ, полученные с помощью МК-моделирования (сплошные линии) и аналитических расчетов (пунктирные линии) при различных температурах,  $T$ , К: 203 (a), 250 (b), 290 (c), 377 (d), и электрических полях,  $F_0$ , МВ/см: 0.01 (1), 0.1 (2), 0.36 (3), 1.0 (4), 2.0 (5). Остальные параметры:  $\sigma = 0.13$  эВ,  $v_0 = 5.5 \times 10^{14} \text{ с}^{-1}$ ,  $L = 23.3$  мкм.

Основным результатом данной главы является аналитическое описание как квазиравновесного, так и неравновесного транспорта носителей заряда в неупорядоченных органических полупроводниках путём совместного использования концепций транспортного уровня и эффективной температуры.

Использовано решение (полного) уравнения (8). Замена  $T$  на  $T_{\text{eff}}$  позволяет добиться хорошего согласия с данными МК в широком диапазоне полей и температур (рис. 1), за исключением предела больших времен после времени пролета, которое определяется как пересечение асимптот в представлении  $\lg j - \lg t$ . Время пролета из расчетов, проведённых с помощью разработанной модели, отличается от результатов МК не больше чем в два раза в широкой

области температуры и напряжённости поля, см. *рис. 1*. Выражение для подвижности при  $\sigma/kT_{\text{eff}} \gg 1$  принимает вид

$$\mu = \mu_c kT_{\text{eff}} \left( \sqrt{2\pi} \sigma \right)^{-1} \exp \left[ -0.5 (\sigma/kT_{\text{eff}})^2 - (E_c/kT_{\text{eff}}) \right], \quad (13)$$

что хорошо согласуется с известным в МГБ законом (используя  $T_{\text{eff}}$ )

$$\mu = \mu_0 \exp \left[ -C (\sigma/kT_{\text{eff}})^2 \right], \quad (14)$$

где  $\mu_0$  является высокотемпературным пределом подвижности, а коэффициент  $C$  слабо зависит от параметра локализации  $\gamma N^{-1/3}$ :  $C = 0.36, 0.40$  и  $0.43$  для  $\gamma N^{-1/3} = 3, 5$  и  $8$ , соответственно.

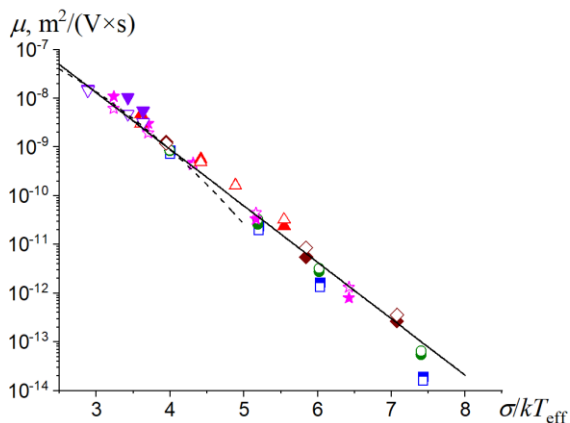
Можно выразить полевую и температурную зависимости рассчитанной (пустые символы) дрейфовой подвижности,  $\mu_{\text{dr}}$ , через унифицированный параметр  $T_{\text{eff}}$ , как показывает подгоночная прямая линия на *рис. 2*. Эта линия рассчитывается следующим образом

$$\mu_{\text{dr}} = \mu_{\infty} \exp(-K\sigma/kT_{\text{eff}}) \quad (15)$$

где  $\mu_{\infty} = 3.9 \times 10^{-5} \text{ м}^2/(\text{В с})$ ,  $K = 2.67$ , кроме самых низких полей и температур. Уравнение (15) отличается от закона (14), потому что большинство точек на *рис. 2* соответствуют дисперсионному переносу. Тем не менее, зависимости (15) и (14) с  $C = 0.4$  хорошо совпадают в ограниченной области  $\sigma/kT_{\text{eff}} \leq 4.5$ , как показано пунктирной линией на *рис. 2*.

Таким образом, показано, что совместное применение концепций транспортного уровня и эффективной температуры позволяет получить правильное аналитическое описание полевых и температурных зависимостей переходных токов ВПЭ и результирующих дрейфовых подвижностей в рамках МГБ для довольно широкого диапазона температур ( $203 \text{ К} < T < 377 \text{ К}$ ) и напряженностей электрического поля ( $F < 2 \times 10^8 \text{ В/м}$ ). Результаты хорошо согласуются с известными данными МК-моделирования.

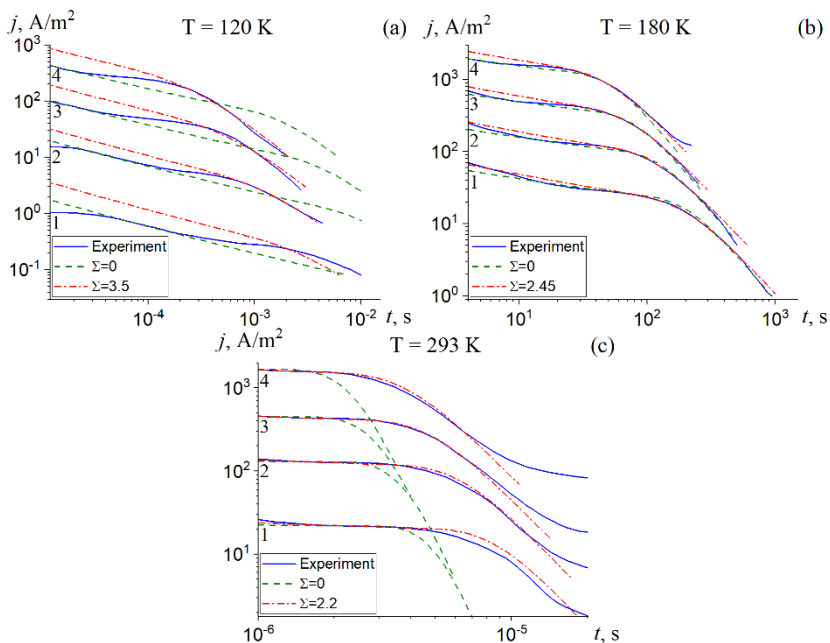
Определить параметр  $\sigma$  Гауссова распределения состояний по данным ВПЭ в режиме дисперсионного транспорта ( $\sigma/kT_{\text{eff}} > 4$ ) можно с помощью уравнения (15). В этих условиях токи ВПЭ обычно являются дисперсионными и закон (14) (как с эффективной, так и с обычной температурой) не применим. Следует отметить, что коэффициент  $K$  в уравнении (15) может незначительно зависеть от параметра локализации. Значение  $K = 2.67$  получено в данной работе для случая  $\gamma N^{-1/3} = 5$ .



**Рис. 2.** Зависимость дрейфовой подвижности от эффективной температуры при различных электрических полях. Закрашенные символы – МК моделирование, пустые символы – расчеты этой работы, прямая линия рассчитывается по формуле (15), пунктирная линия – по (14). Напряженность электрического поля, МВ/см: 0.01 (квадраты), 0.1 (круги), 0.2 (звезды), 0.36 (ромбы), 1.0 (треугольники), 2.0 (перевернутые треугольники).

Следует обратить внимание на разброс точек вокруг прямой линии (15) в пределах коэффициента 2. Но качественно (в пределах коэффициента 2) результаты расчетов и МК-моделирования следуют уравнению (15). Различия между аналитическими результатами и данными МК (решеточная модель), возможно, можно было бы уменьшить, если бы последние учитывали позиционный беспорядок, как первые. Данные МК-моделирования с учётом или без позиционного беспорядка могут отличаться примерно в 2 раза в диапазоне параметров локализации, температур и полей, используемых в данной работе.

Далее проведено исследование влияния недиагонального беспорядка на транспорт носителей заряда в неупорядоченных органических полупроводниках. Для этого в уравнение баланса ММЗ (3) был введён дополнительный случайный параметр  $\Gamma$ , который при условии  $2\gamma N^{-1/3} kT/\sigma \gg 1$  можно интерпретировать как параметр перекрытия волновых функций. Распределение по данному параметру описывается Гауссовой функцией с шириной  $\Sigma$ .



**Рис. 3.** Экспериментальные кривые переходного тока для полимера РЗНТ в условиях ВПЭ и результаты представленной модели, с учетом и без недиагонального беспорядка при различных температурах,  $T$ , К. Приложенные напряжения  $U$ , В: 1 – 150, 2 – 190, 3 – 230, 4 – 270. Частотные факторы,  $\nu_0$ :  $3.55 \times 10^{14} \text{ с}^{-1}$  (штрихпунктирные),  $9.7 \times 10^{14} \text{ с}^{-1}$  (штриховые). Остальные параметры:  $\sigma = 0.075 \text{ эВ}$ ,  $L = 6.5 \text{ мкм}$ .

На рис. 3 приведено сравнение экспериментальных кривых переходного тока ВПЭ для полимера поли-3-гексилтиофен (РЗНТ) с результатами разработанной модели, учитывающей недиагональный беспорядок, а также с результатами модели без его учета при различных температурах и полях. Видно, что модель, представленная в данной работе, позволяет хорошо описать экспериментальные кривые в широком диапазоне изменения температуры и напряжённости поля. Следует заметить, что без учёта недиагонального беспорядка также можно достаточно хорошо описать экспериментальные кривые, используя другой набор подгоночных параметров (прежде всего частотный фактор  $\nu_0$ , ср.

штрихпунктирные и штриховые кривые на *рис. 3*), но лишь для определенной температуры. Описать температурную зависимость времени пролёта в широком диапазоне температур и напряжённости поля в таком подходе не представляется возможным, см. штриховые кривые на *рис. 3*.

Оценка квазиравновесного значения коэффициента полевой диффузии при условиях  $2\gamma N^{-1/3} kT/\sigma \gg 1$  и  $\sigma/kT \gg 1$  даёт,

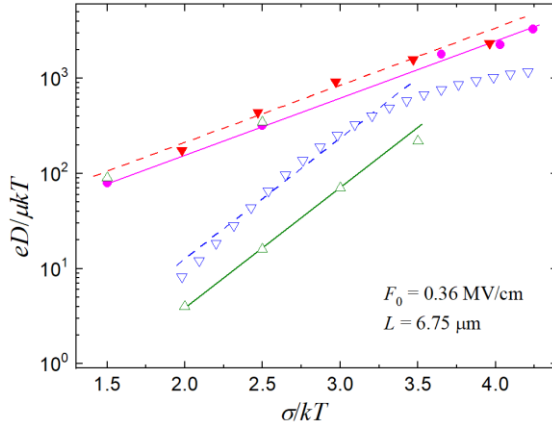
$$D_{F_{eq}} \approx 0.5\omega_0 (eF_0 a_0 / \sigma)^2 \exp \left[ -E_c / kT + 0.5(\sigma/kT)^2 + \Sigma^2 \right], \quad (16)$$

$$eD_{F_{eq}} / kT \mu_{eq} \approx (\sigma / \sqrt{2} kT) (eF_0 a_0 / \sigma)^2 \exp \left[ (\sigma/kT)^2 + \Sigma^2 \right]. \quad (17)$$

Однако, квазиравновесные значения (16), (17) при сильном беспорядке недостижимы в типичных условиях ВПЭ. При  $t = t_{tr}$

$$\frac{eD_F(t_{tr})}{kT\mu(t_{tr})} \approx \frac{\sigma}{\sqrt{2}kT} \left( \frac{L}{a_0} \right)^s \left( \frac{eF_0 a_0}{\sqrt{2}\sigma} \right)^{2-s} \exp \left[ \left( \left( \frac{\sigma}{kT} \right)^2 + \Sigma^2 \right) \left( 1 - \frac{3s}{2} \right) \right], \quad (18)$$

Расчеты показывают, что уравнение (18) дает хорошее приближение при  $2 < \sigma/kT < 3$  для параметров на *рис. 4*, в этом интервале коэффициент  $s \approx 0.52 \pm 0.04$  (он слабо зависит от  $\Sigma$  и  $\sigma/kT$ ),  $\Sigma \approx 2.0 \pm 0.1$ . Значение  $s$  приближается к  $2/3$  и к  $0$  при переходе к дисперсионному и квазиравновесному режимам соответственно. Если значение коэффициента полевой диффузии ко времени пролета ещё не установилось, что очень типично, то это обстоятельство существенно влияет на зависимость отношения  $D/\mu$  от  $T$ ,  $L$  и  $F$ . Хотя уравнение (16) предсказывает увеличение  $D \approx D_F$  с понижением температуры, расчеты демонстрируют уменьшение  $D$ , полученного в момент времени пролёта. Вместо квадратичного роста  $D_F$  с увеличением поля уравнение (18) дает более медленный рост,  $D_F \propto F^{1.4}$ , что не сильно отличается от МК смоделированного закона  $eD/(kT\mu) \propto F^{1.2}$ . Следует отметить, что вместо  $\sigma/kT$  в уравнениях (16) – (18) появляется «эффективный» параметр беспорядка  $\sqrt{(\sigma/kT)^2 + \Sigma^2}$ . Необходимо учитывать неравновесный характер переноса при выводе отношения  $D/\mu$  из экспериментально определяемого параметра дисперсии сигнала ВПЭ,  $W$ .



**Рис. 4.** Нормированное отношение  $D/\mu$ , полученное экспериментально (закрашенные круги) и рассчитанное по МГБ (пустые треугольники, нижняя линия:  $\Sigma_B = 0$ , верхняя линия:  $\Sigma_B = 3.25$ ), сравнивается с результатами аналитической модели с чисто энергетическим беспорядком (пустые перевернутые треугольники) и с совмещенным энергетическим и недиагональным беспорядком согласно данной работе (закрашенные треугольники). Прямые линии – ориентиры для глаз.

Учитывая степенную зависимость коэффициента полевой диффузии от времени для умеренно неравновесного режима, получаем

$$eD_F(t_{tr})/kT\mu(t_{tr}) \approx [(1+s)/\pi](eF_0L/kT)W^2. \quad (19)$$

Уравнение (19) сводится к известной оценке при  $s=0$ , т. е. в квазиравновесных условиях. В умеренно неравновесном режиме из (18) и (19) получается довольно слабая  $L$ -зависимость параметра дисперсии,  $W \propto L^{-(1-s)/2}$ , напоминающая дисперсионный режим.

Таким образом, обобщённый аналитический подход, основанный на формализме модели многократного захвата, с целью исследовать влияние недиагонального беспорядка на anomalously большой разброс координат дрейфующих носителей заряда, который проявляется, например, как широкий «хвост» сигналов переходного тока, позволил дать количественный анализ формы кривых переходного тока по материалам экспериментов ВПЭ, в достаточно

широком интервале температуры и напряжённости электрического поля, последнее – благодаря применению концепции эффективной температуры, см. (9). При выполнении условия  $2\gamma N^{-1/3} kT/\sigma \gg 1$  хорошее совпадение экспериментальных и расчётных кривых переходного тока достигнуто при численных значениях параметров недиагонального беспорядка, которые близки к значениям, которые были ранее использованы для анализа экспериментальных данных в МК-моделировании согласно модели гауссова беспорядка. Упомянутое условие выполняется во многих практически значимых экспериментальных ситуациях, и именно при этом условии выполнено большинство МК вычислений, которые лежат в основе МГБ. Разработка модели для более низких температур требует дополнительных исследований. Применение развитого аналитического подхода позволяет при сравнительно малых, в сравнении с МК-моделированием, вычислительных затратах более корректно, чем без учёта недиагонального беспорядка, определять модельные параметры, такие как ширина Гауссова энергетического распределения и частотный фактор попыток туннелирования.

**Глава 3** посвящена аналитическому моделированию транспорта носителей заряда в условиях эксперимента фото-CELIV, в котором осуществляется экстракция внешних носителей заряда, генерированных импульсом света.

Во-первых, развита теория аномальной диффузии носителей заряда в приближении сильно неравновесного (дисперсионного) транспорта, которое справедливо при большом беспорядке. Предполагается, что поле зависит от времени по степенному закону

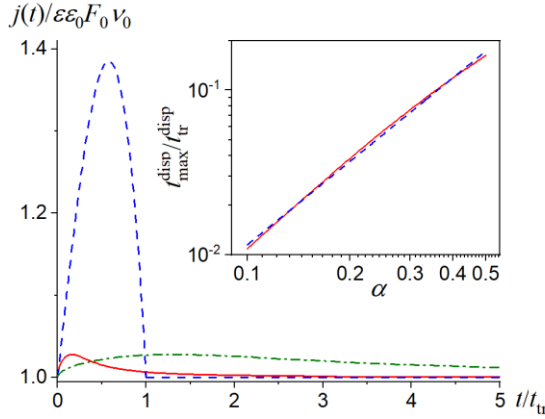
$$F(t) = F_0 (v_0 t)^\beta, \quad (20)$$

где  $\beta = 1$  в случае CELIV. Время пролёта,  $t_{tr}$ , обычно вычисляется из соотношения со временем максимума тока CELIV,  $t_{max}$ ,

$$t_{max} = t_{tr} / \sqrt{3} = \sqrt{2L^2 / 3\mu A}, \quad (21)$$

где  $A = F_0 v_0 L$ , считая, что подвижность не зависит от времени.

На *рис. 5* сравнивается переходный ток в квазиравновесном режиме (без учёта диффузии) и в дисперсионном. По рисунку видно, что в дисперсионном режиме время максимума значительно смещено относительно случая квазиравновесного, при этом форма сигнала в дисперсионном режиме резко асимметрична.



**Рис. 5.** Сравнение с квазиравновесным режимом без учёта диффузии в случае гауссова распределения для  $\alpha = 0.5$ ,  $\beta = 1$ ,  $v_0\tau_0 = 0.25$ ,  $d = 400$ ,  $\sigma_0 = \varepsilon\varepsilon_0 A t_{\max}/2Le$ ,  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная,  $\varepsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость. Штриховая кривая – квазиравновесный режим, сплошная кривая – дисперсионный режим (время обезразмерено  $t_{tr}$ ), штрихпунктирная кривая – дисперсионный режим (время обезразмерено  $t_{tr}^{\text{disp}}$ , см. уравнение (23)). На вставке изображена зависимость отношения  $t_{\max}^{\text{disp}}/t_{tr}^{\text{disp}}$  от  $\alpha$  (сплошная линия) и аппроксимирующая кривая (штриховая линия), см. уравнение (24).

Заметим, что при значениях параметров, использованных в расчёте, функция  $\tau(t)$  хорошо аппроксимируется степенной зависимостью

$$\tau(t) = 2\tau_0 \text{erfc}^{-1}(-E_d(t)/\sqrt{2}\sigma) \approx \tau_0^{\text{Exp}} (v_0 t)^\alpha, \quad (22)$$

где  $\alpha$  и  $\tau_0^{\text{Exp}}$  – подгоночные параметры, практически на всём временном интервале, где ток значительно превышает ток смещения, включая область вблизи максимума.

Время пролёта в дисперсионном режиме выражается из условия, что средняя координата равна толщине плёнки, откуда следует

$$t_{tr}^{\text{disp}} = v_0^{-1} (d/\zeta)^{1/(\alpha+\beta)}, \quad (23)$$

где  $d = L/(\mu_c F_0 \tau_0)$  – безразмерная толщина слоя,  $\zeta = \alpha/(\alpha + \beta)$ .

Отношение времени максимума тока ко времени пролёта в дисперсионном режиме,  $t_{\max}^{\text{disp}}/t_{\text{tr}}^{\text{disp}}$ , зависит от единственного параметра –  $\alpha$ , см. уравнение (24). Можно аппроксимировать данную зависимость следующим образом (см. штриховую линию на вставке к *рис. 5*):

$$t_{\max}^{\text{disp}}/t_{\text{tr}}^{\text{disp}} \approx 0.5567\alpha^{1.686}. \quad (24)$$

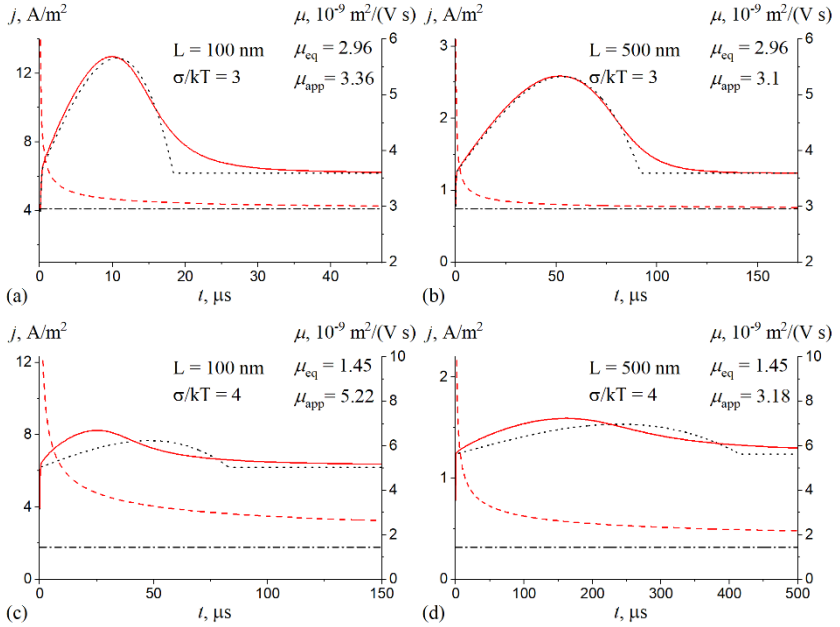
Соответственно, измерив  $t_{\max}^{\text{disp}}$ , с помощью известной зависимости  $t_{\max}^{\text{disp}}/t_{\text{tr}}^{\text{disp}}$  можно вычислить  $t_{\text{tr}}^{\text{disp}}$  и найти подвижность свободных носителей при известных значениях прочих параметров.

Таким образом, показано, что при большом энергетическом беспорядке вследствие аномальной дисперсии носителей не только появляется широкий хвост сигнала при временах, превышающих время пролета, но и существенно изменяется отношение времени максимума тока ко времени пролета,  $t_{\max}^{\text{disp}}/t_{\text{tr}}^{\text{disp}}$ . Найденная аналитическая зависимость отношения данных времен от параметров, характеризующих материал, позволяет вычислить время пролёта свободных носителей в случае, если форма сигнала CELIV резко асимметрична (сигнал имеет широкий диффузионный «хвост»), и обычное соотношение (21) не применимо. Следует отметить, что в случае дисперсионного транспорта высота максимума в малосигнальном режиме незначительна, время его достижения мало, и этот максимум может быть не замечен вследствие искажения сигнала на масштабе времени порядка времени  $RC$  измерительного контура.

Во-вторых, предложен способ вычисления подвижности носителей заряда в неупорядоченных органических полупроводниках с помощью результатов эксперимента фото-CELIV в случае умеренно-неравновесного транспорта (т. е. когда беспорядок не слишком велик).

На *рис. 6* сравниваются результаты, полученные согласно разработанной модели, с известными результатами для переходного тока CELIV в квазиравновесном режиме транспорта. Квазиравновесные значения подвижности,  $\mu_{\text{eq}}$ , на *рис. 6* были получены с помощью известных уравнений

$$\mu_{\infty} = \mu_c \theta_{\infty} / [1 + \theta_{\infty}], \quad (25)$$



**Рис. 6.** Увеличение отношения кажущейся подвижности,  $\mu_{app}$ , см. уравнение (27), к настоящей квазиравновесной подвижности,  $\mu_{eq}$ , совместно с увеличением параметра беспорядка,  $\sigma/kT$ , на примере относительно тонкого (a), (c) и толстого (b), (d) образцов. Сплошные кривые – ток фото-CELIV согласно модели, представленной в данной работе, с учетом неравновесных эффектов, пунктирные кривые – ток в квазиравновесном режиме транспорта без учета диффузии; штриховые кривые – неравновесная подвижность; штрихпунктирные кривые – квазиравновесная подвижность,  $\mu_{eq}$ . Остальные параметры:  $A = 2 \times 10^4$  В/с,  $T = 300$  К,  $v_0 = 10^{14}$  с<sup>-1</sup>,  $\sigma_0 = 10^{15}$  м<sup>-2</sup>,  $\varepsilon = 3.5$ ,  $RC = 10^{-7}$  с.

$$\theta_{\infty} = N\tau_0\omega_0 \left[ \int_{-\infty}^{E_c} g(E) \exp[(E_c - E)/kT] dE \right]^{-1}, \quad (26)$$

и сравниваются со значениями кажущейся подвижности, полученными из обычного соотношения (21):

$$\mu_{app} = 2L^2 / 3At_{max}^2. \quad (27)$$

В случае достаточно малого беспорядка ( $\sigma = 3kT$ ) модель, представленная в данной работе, хорошо согласуется с известными результатами, за исключением значительного «хвоста» из-за стимулированной полем диффузии, см. *рис. 6 (a, b)*. Зависящая от времени («неравновесная») подвижность,  $\mu(t)$ , незначительно превышает квазиравновесное значение, поэтому транспорт является практически квазиравновесным даже в более тонком образце, см. *рис. 6 (a)*.

При большем беспорядке ( $\sigma = 4kT$ ), установление равновесия занимает больше времени, чем время пролёта, следовательно, зависящая от времени подвижность далека от своего «истинного» (квазиравновесного) значения, см. *рис. 6 (c, d)*. Кажущаяся подвижность, которая получается из уравнения (27) превышает истинную квазиравновесную подвижность более чем в два раза, см. *рис. 6 (c)*. С увеличением толщины слоя эффект беспорядка уменьшается, см. *рис. 6 (c, d)*. Если  $\sigma/kT > 4$  и  $L > 100$  нм, пик фото-CELIV слабо заметен. Таким образом, подгонка переходных токов с помощью разработанной модели позволяет определить, действительно ли ток является квазиравновесным в этом эксперименте, и, соответственно, возможно ли установить истинную квазиравновесную подвижность на основе этих результатов.

В идеале напряженность электрического поля линейно зависит от времени,  $F(t) = At/L$ . Однако, последовательное сопротивление внешней цепи уменьшает электрическое поле в слое. Учитывая время реакции цепи,  $RC$ , в случае слабой проводимости получаем

$$F(t) = (A/L) \left( t - RC [1 - \exp(-t/RC)] \right). \quad (28)$$

Время  $RC$  на *рис. 6* настолько мало, что не влияет на ток фото-CELIV. Последовательное сопротивление внешней цепи,  $R$ , снижает падение напряжения на исследуемом слое, следовательно, снижает кажущуюся подвижность,  $\mu_{app}$ , см. уравнение (28). Полученные результаты показывают, что увеличение времени  $RC$  может полностью маскировать слабый эффект беспорядка, хотя  $RC \ll t_{max}$ .

Таким образом, была разработана аналитическая теория переходного тока для анализа результатов эксперимента фото-CELIV в случае неравновесного режима транспорта. Теория позволяет получить подвижность носителей заряда из результатов

эксперимента фото-CELIV в неупорядоченных органических тонких пленках, учитывая неравновесные условия переноса и конечное время  $RC$ . Неравновесный режим транспорта, по-видимому, ответственен за значительное завышение истинной (квазиравновесной) подвижности, получаемой с помощью эксперимента фото-CELIV. Кажущаяся подвижность, полученная с помощью времени максимума, см. (27), характеризует образец, а не материал, если время установления равновесия превышает время пролёта носителей, по аналогии с времяпролётными экспериментам. Это может наблюдаться в случае, если беспорядок достаточно большой,  $\sigma/kT > 3$ , а толщина образца довольно мала,  $L < 500$  нм. Увеличение времени  $RC$  экспериментальной схемы оказывает обратный эффект на кажущуюся подвижность. Моделирование экспериментального переходного тока фото-CELIV с использованием представленной теории, которая учитывает как неравновесный режим транспорта, так и конечное значение времени  $RC$ , повышает достоверность значений квазиравновесной подвижности, получаемой из эксперимента фото-CELIV.

### **Выводы и основные результаты работы**

1. Получены аналитические выражения переходного тока в рамках модели, основанной на совместном применении концепций транспортного уровня и эффективной температуры, для описания как квазиравновесного, так и неравновесного режима транспорта в органических полупроводниках с гауссовым некоррелированным энергетическим беспорядком.
2. Установлено, что недиагональный беспорядок в органическом материале приводит к значительному усилению стимулированной полем диффузии.
3. Установлено, что применение аналитического подхода, развитого в данной работе, позволяет при сравнительно малых вычислительных затратах более корректно определять параметры исследуемого материала.
4. Получены аналитические выражения для плотности носителей заряда и переходного тока в условиях эксперимента фото-CELIV, как в режиме сильно неравновесного (дисперсионного) транспорта, который реализуется при большом энергетическом беспорядке, так и при умеренном беспорядке.

5. Найдено новое соотношение между экспериментально измеряемым временем максимума тока и временем пролёта, которое позволяет найти последнее.
6. Установлено, что неравновесный режим транспорта ответственен за значительное завышение истинной (квазиравновесной) подвижности, получаемой с помощью эксперимента фото-CELIV. Подгонка экспериментального переходного тока фото-CELIV с использованием представленной теории, позволяет корректно определить подвижность.

### **Основные публикации автора по теме диссертации**

1. Khan M.D., Nikitenko V.R., Prezhd O.V. Analytic Model of Nonequilibrium Charge Transport in Disordered Organic Semiconductors with Combined Energy and Off-Diagonal Disorder // J. Phys. Chem. C. 2021. Vol. 125, № 37. P. 20230–20240.
2. Khan M.D., Nikitenko V.R. On the charge mobility in disordered organics from photo-CELIV measurements // Chem. Phys. 2020. Vol. 539. P. 110954.
3. Khan M.D., Nikitenko V.R., Tyutnev A.P., Ikhsanov R.S. Joint Application of Transport Level and Effective Temperature Concepts for an Analytic Description of the Quasi- and Nonequilibrium Charge Transport in Disordered Organics // J. Phys. Chem. C. 2019. Vol. 123, № 3. P. 1653–1659.
4. Khan M.D., Nikitenko V.R., Burdakov Y.V. An analytic modelling of charge transport in thin layers of disordered organic materials // J. Phys. Conf. Ser. 2017. Vol. 938. P. 012069.
5. Никитенко В.Р., Амракулов М.М., Хан М.Д. Теория аномальной диффузии носителей заряда в неупорядоченных органических материалах для условий эксперимента CELIV // ФТП. 2016. Т. 50, № 4. С. 441–446. Переводная версия: Nikitenko V.R., Amrakulov M.M., Khan M.D. Theory of the anomalous diffusion of carriers in disordered organic materials under conditions of the CELIV experiment // Semiconductors. 2016. Vol. 50, № 4. P. 435–439.