

МИКРОЭЛЕКТРОННЫЕ ПРИБОРЫ И СИСТЕМЫ MICROELECTRONIC DEVICES AND SYSTEMS

УДК 538.935

Моделирование переходного тока в неоднородных органических полупроводниковых системах

Е.В. Морозова, В.В. Шулежко

Ульяновский государственный университет

Simulation of Transient Current in Nonhomogeneous Organic Semiconductor Systems

E.V. Morozova, V.V. Shulezhko

Ulyanovsk State University

Исследовано влияние различных факторов на электронный транспорт в органических полупроводниковых системах в условиях времяпротекания эксперимента. Для оценки влияния на кинетику фототока таких факторов, как плотность состояний, морфология областей перколяции, наличие дефектных слоев, неоднородность электрического поля и других, применяется эффективный алгоритм Монте-Карло. Алгоритм основан на интерпретации переходного тока в качестве плотности обобщенного случайного процесса восстановления. Выполнены пробные расчеты для некоторых многослойных структур.

Ключевые слова: органические полупроводники; переходный ток; времяпротекание эксперимента; рекомбинация; алгоритм Монте-Карло.

The influence of many factors on the electronic transport in organic semiconductor systems in conditions of the time-spacing experiment has been studied. For estimating the influence on the photo current kinetics of such factors, as the density states, the morphology of the percolation regions, the existence of defect layers, the nonhomogeneity of electric field, etc., the efficient Monte-Carlo algorithm, based on the interpretation of transient current as a density of the generalized random recovery process, has been applied. The test calculations for some multilayer structures have been made.

Keywords: organic semiconductors; transient current; time-spacing experiment; recombination; Monte-Carlo algorithm.

Введение. Исследование переноса и рекомбинации в органических полупроводниковых системах актуально с точки зрения применения этих материалов в светоизлу-

чающих диодах, фотоэлементах, полевых транзисторах [1, 2]. В последние годы активно исследуются элементы на основе объемного гетероперехода, для реализации которых используется донорно-акцепторный композит полимера (донор) с акцепторным материалом, например поли[3-гексилтиофен] и высокорастворимый метанофуллерен C60 (РЗНТ:РСВМ) [1]. Несмотря на существенный прогресс в повышении КПД, ведутся активные дискуссии о корректности описания механизмов генерации носителей, рекомбинации и накопления заряда [2]. Рассматриваемые системы характеризуются электронным и структурным беспорядком, приводящим к распределению энергии состояний, доступных для неравновесных электронов и дырок. Перенос электронов и дырок осуществляется по разделенным областям трехмерного гетероперехода, рекомбинация происходит в основном на границах этих областей [3].

Для исследования электронного переноса в полупроводниках с низкой проводимостью применяется времяпролетный эксперимент (ВПЭ). Данный метод активно используется для изучения элементов на основе полимерных смесей [2]. С помощью ВПЭ исследуется отклик фототока после инжекции неравновесных носителей коротким импульсом света со стороны прозрачного электрода. Обычно к образцу прикладывается сильное электрическое поле (более 10^5 В/см), близкое к условиям диэлектрического пробоя, для того чтобы исключить эффекты объемного заряда и уменьшить вклад диффузии носителей в наблюдаемый отклик. В работе [4] предложена модификация ВПЭ для изучения переноса заряда в полимерных материалах с использованием пучка электронов высокой (настраиваемой) энергии для генерации неравновесных носителей заряда в объеме образца. Варьируя значениями энергии электронов, можно непрерывно изменять ширину области генерации. Авторы работы [5] использовали данный метод для анализа поверхностного слоя полимерного материала.

Актуальной остается правильная интерпретация результатов ВПЭ в неоднородных структурах, поскольку кинетику фототока определяет не только плотность состояний, но и морфология областей перколяции, наличие дефектных слоев, неоднородность электрического поля, рекомбинация и другие факторы. В настоящей работе для оценки влияния на кинетику фототока различных факторов используется эффективный алгоритм расчета переходного тока в неоднородных структурах – метод Монте-Карло.

Моделирование переходного тока. Вследствие неупорядоченности перенос в органических полупроводниках определяется широким разбросом темпов перехода между локализованными состояниями. Для описания дисперсионной диффузии-дрейфа электронов и дырок в работах [6, 7] рассматриваются уравнения типа

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \int_0^t p(x, t - \tau) \Phi_p(\tau) e^{-\gamma_p \tau} d\tau + \frac{\partial}{\partial x} [\mu_p(x) E(x) p(x, t)] - \frac{\partial}{\partial x} \left[D(x) \frac{\partial}{\partial x} p(x, t) \right] = \\ & = [G(x) - \beta p(x, t) n(x, t)] \Phi_p(t), \\ & \frac{\partial}{\partial t} \int_0^t n(x, t - \tau) \Phi_n(\tau) e^{-\gamma_n \tau} d\tau + \frac{\partial}{\partial x} [\mu_n(x) E(x) n(x, t)] - \frac{\partial}{\partial x} \left[D(x) \frac{\partial}{\partial x} n(x, t) \right] = \\ & = [G(x) - \beta p(x, t) n(x, t)] \Phi_n(t), \end{aligned} \quad (1)$$

где n , p – соответственно концентрации электронов и дырок; $\Phi(t)$ – ядро запаздывания, вызванного распределением темпов перехода между локализованными состояниями; μ , D – соответственно подвижность и коэффициент диффузии вблизи транспортно-го уровня; $G(x)$ – функция генерации электронно-дырочных пар; γ – коэффициент

мономолекулярной рекомбинации локализованных носителей; β – коэффициент бимолекулярной рекомбинации (далее $\beta = 0$).

Механизм переноса определяет вид ядра $\Phi(t)$ интегрального уравнения, коэффициенты диффузии и адвекции. В модели случайных блужданий с непрерывным временем [8] образ Лапласа этого ядра связан с образами функции $\Psi(t)$ и плотности $\psi(t)$ распределения времен ожидания соотношением $\tilde{\Phi}(s) = \tilde{\Psi}(s)/\tilde{\psi}(s)$. При переносе, контролируемом захватом на распределенные по энергии локализованные состояния (модель многократного захвата – multiple trapping (MT)) [9], ядро имеет вид

$$\Phi_{MT}(t) = \delta(t) + \int_0^\infty \omega_\varepsilon \exp\left\{-\omega_\varepsilon t \frac{N_f}{N_t} e^{-\varepsilon/kT}\right\} \rho(\varepsilon) d\varepsilon.$$

Здесь ω_ε – темп захвата; N_f и N_t – концентрации подвижных и локализованных состояний соответственно; $\rho(\varepsilon)$ – плотность локализованных состояний (ПЛС).

Для экспоненциальной ПЛС $\rho(\varepsilon) \propto e^{-\varepsilon/\varepsilon_0}$ в случае слабой зависимости ω_ε от ε ($\omega_\varepsilon \approx \omega_0$) ядро имеет степенной вид

$$\begin{aligned} \Phi_{MT}(t) &= \delta(t) + \omega_0 \frac{(c_\alpha t)^{-\alpha}}{\Gamma(1-\alpha)}, \\ c_\alpha &= \frac{\omega_0 N_f}{N_t} \left(\frac{\sin \pi \alpha}{\pi \alpha}\right)^{1/\alpha}, \quad \alpha = \frac{kT}{\varepsilon_0}. \end{aligned} \tag{2}$$

Уравнение (2) может быть получено в рамках модели случайных блужданий с непрерывным временем. В таких моделях решение в терминах преобразования Фурье–Лапласа имеет вид

$$\tilde{p}(k, s) = \frac{\tilde{\Psi}(s)\hat{G}(k)}{1 - \tilde{p}(k)\tilde{\psi}(s)}.$$

Преобразование плотности тока проводимости определяется выражением

$$\tilde{j}(k, s) = e \frac{\tilde{\Psi}(s)}{\tilde{\Psi}(s)} [\omega_+ \tilde{\rho}_+(-ik) + \omega_- \tilde{\rho}_-(ik)] \tilde{p}(k, s) = e \frac{\tilde{\Psi}(s)}{\tilde{\Psi}(s)} [\omega_+ \tilde{\rho}_+(-ik) + \omega_- \tilde{\rho}_-(ik)] \frac{\tilde{\Psi}(s)\hat{G}(k)}{1 - \tilde{p}(k)\tilde{\psi}(s)}$$

и удовлетворяет уравнению

$$[1 - \tilde{p}(k)\tilde{\psi}(s)] \tilde{j}(k, s) = e [\omega_+ \tilde{\rho}_+(-ik) + \omega_- \tilde{\rho}_-(ik)] \tilde{\psi}(s)\hat{G}(k).$$

В асимптотике малых k полагаем $\tilde{p}(k) \sim 1 + i lk - \theta k^2/2$, где l и θ – соответственно первый и второй моменты смещения. Тогда

$$\tilde{j}(k, s) + [i lk + \theta k^2/2] \tilde{\psi}(s)\tilde{j}(k, s) = \tilde{\psi}(s)\tilde{j}(k, s) + e(l - i \theta k/2) \tilde{\psi}(s)\hat{G}(k).$$

Обратное преобразование Фурье–Лапласа приводит к уравнению

$$j(x, t) + \int_0^t \psi(t-\tau) \left[l \frac{\partial}{\partial x} - \frac{\theta}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right] j(x, \tau) d\tau = \int_0^t \psi(t-\tau) j(x, \tau) d\tau + \psi(t) e l G(x) + \psi(t) e \frac{\theta}{2} \frac{\partial G(x)}{\partial x}.$$

Интегрируя по x от 0 до L (толщина образца), приходим к уравнению для переходного тока $I(t) = \frac{1}{L} \int_0^L j(x,t) dx$. Для более наглядной интерпретации положим $\theta = 0$ и $G(x) = \delta(x)$. В результате получим

$$I(t) + \frac{1}{L} \int_0^t \psi(t-\tau) [j(L,\tau) - j(0,\tau)] d\tau = \int_0^t \psi(t-\tau) I(\tau) d\tau + \frac{l}{L} \psi(t). \quad (3)$$

Если $L \rightarrow \infty$ и $l/L = 1$, получаем уравнение процесса восстановления:

$$I(t) = \int_0^t \psi(t-\tau) I(\tau) d\tau + \psi(t),$$

где переходный ток $I(t)$ можно интерпретировать как плотность процесса восстановления: $I(t)dt$ с точностью до множителя представляет собой вероятность того, что событие восстановления имело место в интервале времени $(t, t + dt)$.

Событие восстановления ассоциируется с переходом носителя из одного локализованного состояния в другое. Каждый такой переход дает вклад, пропорциональный дрейфовой скорости V , в плотность переходного тока в соответствующий интервал времени. Второе слагаемое в правой части уравнения (3) связано с инжекцией носителей и их выходом из образца.

Значение $V = \mu E$ в неоднородной структуре зависит от координаты, поэтому вес, приписываемый событию восстановления, зависит от слоя, в котором произошло это событие. Среднее число перескоков в каждом из слоев равно d_i/l_i , где d_i – толщина слоя, l_i – средняя длина пробега в нем, зависящая от концентрации ловушек ($V_i \propto l_i$). По сути вычисление тока сводится к моделированию одномерного неоднородного случайного блуждания. Кривые переходного тока, рассчитанные с помощью алгоритма, приведены на рис.1, сравнение аналитических решений с экспериментальными – на рис.2.

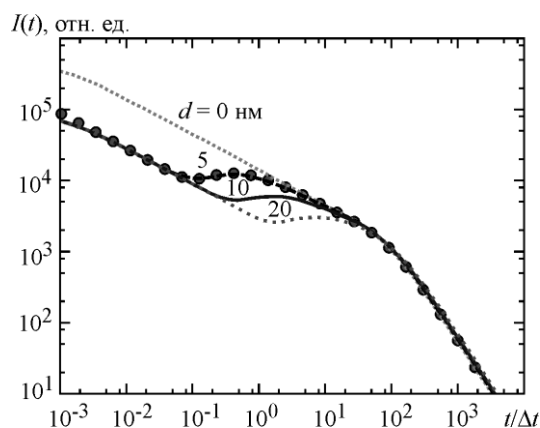


Рис.1. Зависимость $I(t)$ для разных значений d при $L = 500$ нм: точки – аналитическое решение (4); линии – результат алгоритма Монте-Карло

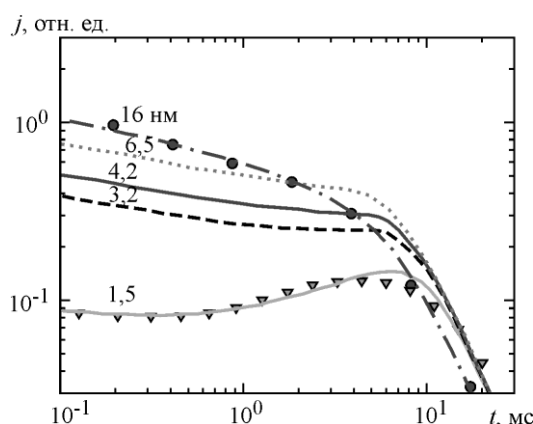


Рис.2. Зависимость $j(t)$ при разных значениях ширины области генерации при $L = 500$ нм: точки и треугольники – аналитическое решение; линии – экспериментальные данные [5]

Переходный ток в многослойных структурах. Перенос в многослойных структурах в условиях ВПЭ может быть рассмотрен с помощью решения уравнения (1) в каждом из слоев и сшивания решений на границах. В работе [9], пренебрегая барьерными эффектами и диффузионным слагаемым, получены выражения для переходного тока. В частном случае ПЛС экспоненциальная, дисперсионный параметр $\alpha = 1/2$, поверхностная инжекция $G(\xi) = N\delta(\xi)$. Выражение в элементарных функциях имеет вид

$$\tilde{I}(s) = \frac{a_1 N}{L\sqrt{\pi t}} \left[1 - \exp\left(-\frac{d^2}{4a_1^2 t}\right) \right] + \frac{a_2 N}{L\sqrt{\pi t}} \left\{ \exp\left(-\frac{d^2}{4a_1^2 t}\right) - \exp\left[-\frac{1}{4t} \left(\frac{L-d}{a_2} + \frac{d}{a_1}\right)^2\right] \right\}, \quad (4)$$

где a_1, a_2 – константы для слоев, пропорциональные V_1 и V_2 ; d – толщина первого слоя; N – поверхностная концентрация инжектируемых неравновесных носителей. Два слагаемых соответствуют токам в первом и втором слоях.

График функции (4) в отличие от случая $d = 0$ может иметь пик (см. рис.1 и 2). Появление максимума связано с вкладом колоколообразной зависимости переходного тока $I_2(t)$ во втором слое. Аналогичное поведение переходного тока описано для структуры аморфный полупроводник – кристаллический полупроводник (a -Se₉₅As₅ – c -CdSe) в работе [10]. На рис.3 представлены расчетные кривые переходного тока для трехслойной и четырехслойной структур.

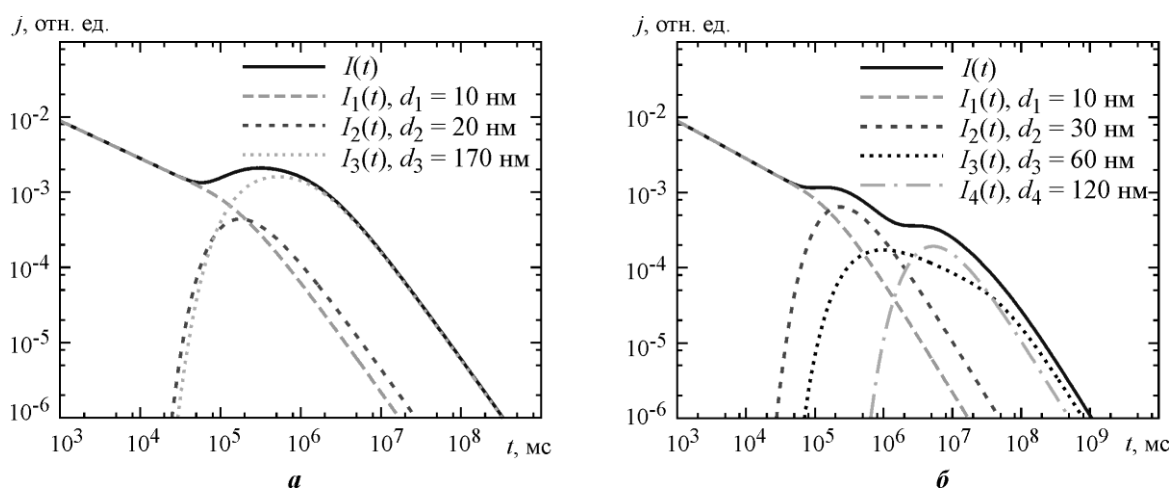


Рис.3. Кривые переходного тока в трехслойной (а) и четырехслойной (б) структурах с экспоненциальной ПЛС при $L = 200$ нм (I_i – ток в i -ом слое)

Заключение. С помощью эффективного алгоритма Монте-Карло, основанного на интерпретации тока смещения как плотности обобщенного случайного процесса восстановления, рассчитан переходный фототок в неоднородных структурах в условиях ВПЭ.

Выполненные пробные расчеты для некоторых многослойных структур подтверждают корректность алгоритма.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 15-01-99674А) и Минобрнауки РФ в рамках государственного задания 2014/296.

Литература

1. **Günes S., Neugebauer H., Sariciftci N. S.** Conjugated polymer-based organic solar cells // *Chemical Reviews*. – 2007. – Vol. 107. – N. 4. – P. 1324–1338.
2. **MacKenzie R. C., Shuttle C.G., Chabinyc M.L.** Extracting microscopic device parameters from transient photocurrent measurements of P3HT: PCBM solar cells // *Advanced Energy Materials*. – 2012. – Vol. 2. – N. 6. – P. 662–669.
3. **Street R. A.** Localized state distribution and its effect on recombination in organic solar cells // *Physical Review B*. – 2011. – Vol. 84. – N. 7. – P. 075208-1–075208-12.
4. **Tyutnev A.P., Saenko V.S., Pozhidaev E.D.** Verification of the dispersive charge transport in a hydrazone: polycarbonate molecularly doped polymer // *J. of Physics: Condensed Matter*. – 2009. – Vol. 21. – N. 11 – P. 115107-1–115107-7.
5. **Dunlap D.H., Schein L.B., Tyutnev A.P.** Two-layer multiple trapping model for universal current transients in molecularly doped polymers // *J. of Physical Chemistry C*. – 2010. – Vol. 114. – N. 19 – P. 9076–9088.
6. **Sibatov R. T., Uchaikin V. V.** Fractional differential kinetics of charge transport in unordered semiconductors // *Semiconductors*. – 2007. – Vol. 41. – N. 3. – P. 335–340.
7. **Sibatov R. T., Uchaikin V. V.** Dispersive transport of charge carriers in disordered nanostructured materials // *J. of Computational Physics*. – 2015. – N. 293. – P. 409–426.
8. **Scher H., Montroll E. W.** Anomalous transit-time dispersion in amorphous solids // *Physical Review B*. – 1975. – Vol. 12. – N. 6. – P. 2455–2477.
9. **Sibatov R. T., Morozova E. V.** Multiple trapping on a comb structure as a model of electron transport in disordered nanostructured semiconductors // *J. of Experimental and Theoretical Physics*. – 2015. – Vol. 120. – N. 5. – P. 860–870.
10. **Казакова Л. П., Лебедев Э. А.** Переходный фототок в структурах аморфный, пористый полупроводник – кристаллический полупроводник // *ФТП*. – 1998. – Т. 32. – № 2. – С. 187–191.

Статья поступила
25 мая 2016 г.

Морозова Екатерина Владимировна – аспирант кафедры теоретической физики Ульяновского государственного университета (УлГУ). *Область научных интересов:* теория аномальной диффузии, моделирование методом Монте-Карло, перенос в неупорядоченных консолидированных полупроводниковых системах.

Шулежко Вадим Владимирович – аспирант кафедры теоретической физики УлГУ. *Область научных интересов:* теория аномальной диффузии, моделирование методом Монте-Карло, перенос в неупорядоченных полупроводниковых материалах. **E-mail: vladim_uln@mail.ru**

Информация для читателей журнала

«Известия высших учебных заведений. Электроника»

Полные тексты статей журнала с 2009 по 2013 гг. доступны на сайте
Научной электронной библиотеки: www.elibrary.ru