

# Вольт-амперные характеристики слоев неупорядоченных органических материалов в режиме ограничения объемным зарядом на основе концепции транспортного уровня

© В.Р. Никитенко<sup>¶</sup>, А.Ю. Саунина

Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“,  
115409 Москва, Россия

(Получена 16 декабря 2014 г. Принята к печати 18 февраля 2015 г.)

Развита аналитическая модель для вычисления вольт-амперных характеристик слоев неупорядоченных органических материалов с монополярной проводимостью в условиях, когда концентрация инжектированных носителей достаточно высока, чтобы учитывать заполнение глубоких состояний, и ток ограничен объемным зарядом. Подвижность вычисляется на основе концепции транспортного уровня. Предложенная модель, будучи физически ясной, хорошо описывает в широком диапазоне температур экспериментальные вольт-амперные характеристики полимеров (за исключением предельного случая высоких напряжений, где концепция транспортного уровня должна быть модифицирована). Таким образом, данная модель упрощает расчет и повышает достоверность теоретического моделирования переноса носителей заряда в органических светодиодах.

## 1. Введение

В настоящее время неупорядоченные органические полупроводники активно исследуются и входят в нашу жизнь — на их основе уже разработаны и используются основные элементы электроники, такие как светодиоды (OLED) и полевые транзисторы (OFET). Транспорт носителей заряда является одним из базовых физических механизмов, определяющих функционирование приборов органической электроники. В настоящее время общепризнано [1], что транспорт носителей заряда осуществляется путем туннельных прыжков между локализованными состояниями (ЛС), широко распределенными по энергии, причем разность энергий компенсируется фононами (прыжковый механизм). Основной вклад в перенос дают носители, инжектированные из контактов или генерированные в органическом материале иным способом. Основой для теоретического описания транспорта в органических материалах, особенно в полимерах [2], остается модель гауссова беспорядка [3,4], согласно которой ЛС распределены по энергии по гауссову закону, а темпы перескоков определяются согласно модели Миллера–Абрахамса [5].

Важнейшей характеристикой транспорта носителей является подвижность, для теоретического моделирования которой часто применяют численные методы Монте-Карло [3]. Однако эти методы требуют больших вычислительных ресурсов. Модель гауссова беспорядка позволила получить температурные и полевые зависимости подвижности методом Монте-Карло в качественном согласии с экспериментом для случая малой концентрации носителей [3]. Позднее в рамках этой же модели была исследована зависимость подвижности от концентрации [6]. Авторами применяется более экономный, но приближенный метод — численное решение уравнения баланса. В работе [6] было показано, что

численный метод способен описать вольт-амперные характеристики (ВАХ) слоя органического полупроводника, измеренные в работе [7], в достаточно широком интервале напряжений и температур. Однако результаты вычислений аппроксимированы аналитическим выражением для подвижности, которое достаточно громоздко и физически не прозрачно. Более того, из-за отсутствия должного теоретического обоснования это выражение неприменимо и даже неверно в широком диапазоне параметров [4]. Недостатки численного моделирования, отмеченные выше, мотивируют развитие аналитических методов. Надо заметить, что на основе теории протекания давно получено простое и ясное выражение для подвижности [8]:

$$\mu(c) = \frac{G}{n} = \frac{\mu_0}{c} \exp\left[-\frac{E_C - E_F(c)}{kT}\right], \quad (1)$$

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 [9–12],  $T$  — температура,  $k$  — постоянная Больцмана, величина  $\mu_0$  указана далее (медленная степенная зависимость от температуры с показателем, близким к 1, опущена в уравнении (1)). Недавно выражение (1) было вновь получено в работе [13]. Однако выражение (1) не применялось для моделирования вольт-амперных характеристик тонких органических слоев, которые находят применение в органической электронике. Надо заметить, что значение  $E_C \approx 0.5\sigma$ , где  $\sigma$  — характерная ширина (среднеквадратичная вариация) гауссова распределения ЛС по энергии, было получено для случая очень сильной локализации, фактически в режиме прыжков на ближайшего соседа [13]. В настоящей работе для вычисления  $E_C$  применяется концепция транспортного уровня, в которой учитываются вариации длин прыжка [9–12]. Развита модель расчета

<sup>¶</sup> E-mail: vladronik@yandex.ru

ВАХ однослойных органических светодиодов в условиях тока, ограниченного объемным зарядом, и показано, что данная модель пригодна, с некоторыми ограничениями, для моделирования экспериментальных данных (вольт-амперных характеристик), полученных в работе [7]. Обсуждается применимость данной модели к описанию переноса носителей в слоях, образованных коллоидными квантовыми точками (органическими нанокристаллами) с органическими лигандами.

## 2. Теоретическая модель

Для расчета ВАХ использовалась модель, основанная на упрощенной (без учета диффузии) теории токов, ограниченных объемным зарядом [14]. Система из уравнения непрерывности и уравнения Пуассона с граничным условием Мотта–Герни при  $x = 0$  выглядит следующим образом:

$$j = e\mu(x)n(x)F(x) = eN_0\mu(c)cF(c), \quad (2)$$

$$\frac{\partial F}{\partial x} = \frac{en}{\varepsilon\varepsilon_0} = \frac{eN_0}{\varepsilon\varepsilon_0}c, \quad (3)$$

$$F(0) = 0, \quad V = \int_0^L dx F(x), \quad (4)$$

где  $j$  — плотность тока, подвижность носителей зависит от координаты как через концентрацию, так и через напряженность поля,  $e$  — элементарный заряд,  $F$  — величина электрического поля,  $V$  — приложенное напряжение,  $\varepsilon_0$  — электрическая постоянная,  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость полимера,  $L$  — толщина слоя, помещенного между электродами.

Зависимость  $\mu(c)$  вычисляется согласно уравнению (1), в котором под  $E_C$  понимается эффективный транспортный уровень [12] и  $\mu_0 \approx (\omega_0 a^2 / 6\sigma) \times \exp(-2\gamma a_0)$ , где  $a \geq a_0$  — типичная длина прыжка, вычисляемая согласно работе [12],  $a_0 = N^{-1/3}$  — среднее расстояние между ЛС,  $\omega_0$  — частотный фактор,  $\gamma$  — обратный радиус локализации. Надо заметить, что в данной работе не учитывается возможная зависимость транспортного уровня от напряженности поля и концентрации носителей. Зависимостью от концентрации можно пренебречь на основании результатов работы [15], согласно которым такая зависимость отсутствует вплоть до очень высоких (порядка  $10^{-2}$ ) относительных концентраций, не характерных для органических светодиодов.

Зависимость квазиуровня Ферми  $E_F$  от концентрации  $c$  в условиях квазиравновесия можно выразить в следующем виде:

$$c = \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon f_F(\varepsilon)g(\varepsilon), \quad g(E) = \exp\left(-\frac{E^2}{2\sigma^2}\right) / \sqrt{2\pi\sigma^2}, \quad (5)$$

где

$$f_F(E) = 1 / \left[ 1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right) \right]$$

— функция распределения Ферми. В предельном случае малых относительных концентраций  $c$  известно [16,17] аналитическое выражение для энергии квазиуровня Ферми:

$$\frac{E_F^0(c)}{kT} = -\frac{1}{2}\left(\frac{\sigma}{kT}\right)^2 - \ln\left(\frac{1}{c}\right) = \ln(2c_*c), \quad c \ll c_* \quad (6)$$

Граничное значение относительной концентрации в уравнении (6),  $c_* = \exp[-(\sigma/kT)^2/2]/2$  (см. уравнение (3) работы [17] и уравнение (18) работы [18]), следует из условия  $E_F(c_*) = -\sigma^2/kT$ . Анализ уравнения (5) показывает, что и в общем случае безразмерный квазиуровень Ферми,  $E_F(c)/kT$ , содержит единственный параметр —  $\sigma/kT$ . С использованием уравнения (6) для упрощения вычислений найдена следующая аналитическая аппроксимация квазиуровня Ферми:

$$\frac{E_F(c)}{kT} = \frac{1}{a(c)} \ln(2c_*c), \quad (7)$$

где  $a(c) = 1 - \nu \ln^{-h}(1/c)/(1 + c/c_*)$ ,  $\nu = \nu_1 - \nu_2\sigma/kT$ ,  $h = \nu_3 - \nu_4\sigma/kT$  (в интервале  $2.5 < \sigma/kT < 7$ );  $\nu_1 = 2.05$ ,  $\nu_2 = 1.51$ ,  $\nu_3 = 2.13$ ,  $\nu_4 = 0.07$  — подгоночные числовые параметры. Поскольку  $a(c) \rightarrow 1$  при  $c \rightarrow 0$ ,  $E_F(c) \rightarrow E_F^0(c)$ . Надо заметить, что аналитическая аппроксимация зависимости  $E_F(c)$  при  $c > c_*$  была получена недавно в работе [19], однако эта зависимость не дает предельного перехода к случаю  $c \ll c_*$ . При подстановке выражения (7) в уравнение (1) из уравнений (1)–(4) получена система уравнений, позволяющих найти силу тока  $j$  по заданному значению приложенного напряжения  $V$  и вычислить, таким образом, ВАХ:

$$j = \frac{L\mu_0}{\varepsilon\varepsilon_0} \frac{(eN_0)^2}{\int_{c(L)}^{c(0)} \frac{dc}{cM(c)} \frac{d\{\ln[M(c)]\}}{dc}}, \quad (8)$$

$$V = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 j^2}{\mu_0^2 (eN_0)^3} \int_{c(L)}^{c(0)} \frac{dc}{cM^2(c)} \frac{d\{\ln[M(c)]\}}{dc}, \quad (9)$$

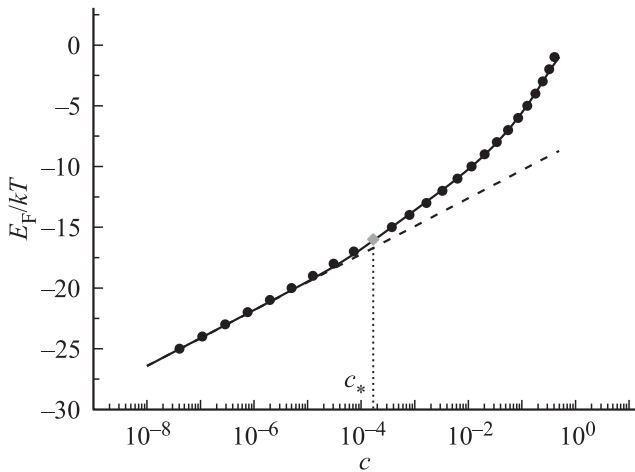
где  $M(c) = c\mu(c)/\mu_0 = (2c_*c)^{1/a(c)} \exp(-E_C/kT)$ . При этом точное значение  $c(0) \leq 1$  не играет роли, поскольку интегралы „набираются“ на нижних пределах,  $c(L)$ .

Для построения ВАХ при заданном значении  $c(L)$  вычисляем плотность тока  $j$  из уравнения (8), затем найденное значение  $j$  при том же значении  $c(L)$  подставляем в уравнение (9) для нахождения  $V$ . Таким образом, получаются пары значений  $(j, V)$ , которые определяют зависимость  $j(V)$ , т.е. ВАХ.

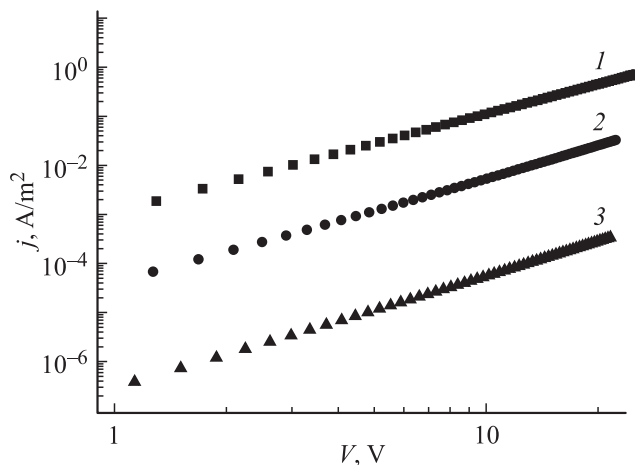
### 3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена зависимость энергии квазиуровня Ферми от концентрации носителей согласно уравнениям (6), (7). Очевидно хорошее согласие приближенной зависимости (7) и точной зависимости, которая неявно задана уравнением (5), в том числе и при  $c \gg c_*$ , а также переход зависимости (7) в результат (6) при низких значениях концентрации.

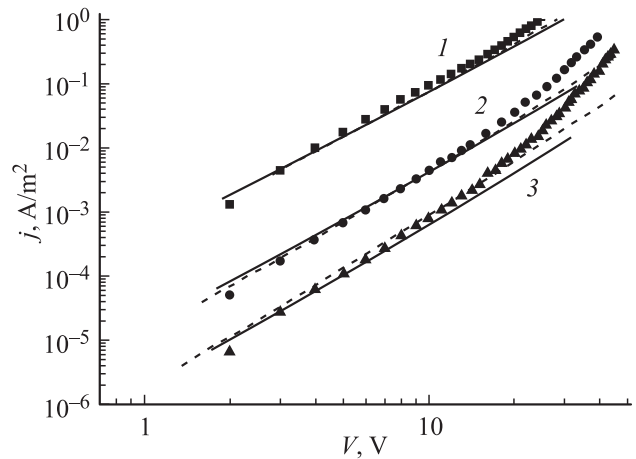
На рис. 2 представлены результаты расчета ВАХ однослойных OLED согласно изложенной выше модели для разных значений ширины гауссова распределения  $\sigma$  — см. уравнение (5). Зависимости близки к степенным, при этом отклонения от степенного закона возрастают с ростом  $\sigma$ . С увеличением  $\sigma$  увеличивается и средний показатель степенной зависимости (от 2.0



**Рис. 1.** Зависимость безразмерной энергии квазиуровня Ферми от относительной концентрации носителей при  $T = 298$  К,  $\sigma = 0.1$  эВ. Точки — точный результат, уравнение (5); сплошная линия — подгонка уравнением (7); штриховая линия — предельный случай малой концентрации, уравнение (6). Показано граничное значение концентрации  $c_*$  — см. уравнение (6).



**Рис. 2.** Вольт-амперные характеристики для различных значений ширины гауссова распределения  $\sigma$ , эВ: 0.075 (1), 0.1 (2), 0.14 (3). Значения параметров:  $L = 560$  нм,  $a_0 = 1.8$  нм,  $T = 298$  К,  $\omega_0 = 3 \cdot 10^{14}$  с $^{-1}$ .



**Рис. 3.** Вольт-амперные характеристики, рассчитанные согласно уравнениям (7)–(9) (сплошные линии), в сравнении с экспериментальными данными работы [7] (точки), при различных значениях температуры, К: 1 — 298, 2 — 252, 3 — 233. Штриховые линии показывают результаты вычислений расширенной модели гауссова беспорядка [6] без учета полевой зависимости подвижности и диффузии. Значения параметров:  $L = 560$  нм,  $a_0 = 1.8$  нм,  $\sigma = 0.14$  эВ,  $\omega_0 = 4.0 \cdot 10^{17}$  с $^{-1}$ .

до 2.3), будучи близким к значению 2, предсказываемому классическим законом Мотта–Герни [14].

На рис. 3 представлены результаты расчета ВАХ по модели данной работы (сплошные линии) и их сравнение с экспериментальными данными для полимера NRS-PPV (разновидности полифенилвинилена), приведенными в работе [7] (точки). Приведены также результаты моделирования из работы [6], выполненного без учета полевой зависимости подвижности и диффузии (штриховая линия). Как видно, ВАХ, рассчитанные по представленной модели, хорошо соответствуют экспериментальным данным за исключением предельных случаев: больших и, напротив, малых напряжений (причины отклонений обсуждаются далее). Это позволяет говорить о применимости модели для анализа ВАХ однослойных OLED. Оптимальные значения параметров, использованные при подгонке экспериментальных данных, соответствуют изложенным в работе [6], за исключением коэффициента подвижности  $\mu_0$  ( $1.3 \cdot 10^{-7}$  м $^2$ /В·с в работе [6],  $0.24 \cdot 10^{-7}$  м $^2$ /В·с в данной работе). Надо заметить, что надежная экспериментальная методика определения этого параметра на данный момент не развита, а теоретические численные оценки затруднены из-за неопределенности величины частотного фактора  $\omega_0$ .

В расчетах, результаты которых приведены на рис. 3, использовано значение перколяционного фактора  $B = 2.8$ , которое обычно считается наиболее пригодным для вычислений транспортного уровня в сильно неупорядоченных системах [4]. Зависимость  $B = 2.2 + 0.2(\sigma/kT - 1.5)$  хорошо применима для моделирования подвижности при  $1.5 \leq \sigma/kT \leq 4$  [12], но в данном случае, при  $\sigma/kT > 5$ , приводит к слишком сильной температурной зависимости вольт-амперных характеристик. Полученные результаты косвенно подтверждают

лучшую применимость значения  $B = 2.8$  при сильном беспорядке.

Надо заметить, что слои, образованные квантовыми точками (КТ) — полупроводниковыми нанокристаллами с внешними оболочками, которые образованы молекулами органических поверхностно-активных веществ (лигандов), — можно рассматривать как аналог неупорядоченного органического материала. Как внутренние, так и внешние оболочки КТ обеспечивают локализацию носителей заряда в ядрах КТ, так что перенос происходит путем туннельных перескоков между ЛС. Энергетический беспорядок возникает вследствие как флуктуаций и размеров КТ, так и положений соседних КТ. Поэтому считается, что транспорт носителей заряда в слоях коллоидных КТ можно описывать в рамках модели гауссова беспорядка [20]. Ввиду этого представляется, что подход данной работы применим и к описанию транспорта в слоях, образованных КТ.

#### 4. Заключение

В данной работе развита полуаналитическая модель расчета вольт-амперных характеристик, основанная на простой и физически прозрачной концепции транспортного уровня. С учетом сделанных приближений (отсутствие диффузии и полевой зависимости подвижности) результаты расчетов ВАХ хорошо согласуются с экспериментальными данными из работы [7] и с результатами моделирования из работы [6] (см. рис. 3). Расхождения при высоких напряжениях можно устранить модификацией концепции транспортного уровня, принимая во внимание его зависимость от напряженности электрического поля, а также от концентрации носителей. Расхождения с экспериментом при низких напряжениях связаны с тем, что не учитывался диффузионный ток.

Таким образом, результаты работы показывают хорошую применимость аналитической модели подвижности, основанной на концепции транспортного уровня, к теоретическому анализу вольт-амперных характеристик тонких органических слоев в достаточно широком диапазоне температур. Данная модель проще и физически яснее, чем выражения работы [6]. Применение предложенной модели позволит упростить численное моделирование органических светодиодов и других элементов органической электроники, в том числе и включающих слои квантовых точек, а также повысить достоверность моделирования.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение о предоставлении субсидии 14.575.21.0002, уникальный идентификатор проекта — RFMEFI57514X0002).

#### Список литературы

- [1] М. Поуп, Ч. Свенберг. *Электронные процессы в органических кристаллах* (М., Мир, 1985).
- [2] M. Bouhassoune, S.L.M. van Mensfoort, P.A. Bobbert, R. Coehoorn. *Organic Electronics*, **10**, 437 (2009).
- [3] H. Bässler. *Phys. Status Solidi B*, **175**, 15 (1993).
- [4] S. Baranovskii. *Phys. Status Solidi B*, **251**, 487 (2014).
- [5] A. Miller, E. Abrahams. *Phys. Rev.*, **120**, 745 (1960).
- [6] W.F. Pasveer, J. Cottaar, C. Tanase, R. Coehoorn, P.A. Bobbert, P.W.M. Blom, D.M. de Leeuw, M.A.J. Michels. *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 206 601 (2005).
- [7] C. Tanase, P.W.M. Blom, D.M. de Leeuw, E.J. Meijer. *Phys. Status Solidi A*, **201**, 1236 (2004).
- [8] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников* (М., Наука, 1979).
- [9] S.D. Baranovskii, H. Cordes, F. Hensel, G. Leising. *Phys. Rev. B*, **62**, 7934 (2000).
- [10] V.I. Arkhipov, E.V. Emelianova, G.J. Adriaenssens. *Phys. Rev. B*, **64**, 125 125 (2001).
- [11] В.Р. Никитенко, А.П. Тютнев. *ФТП*, **41** (9), 1118 (2007).
- [12] V.R. Nikitenko, M.N. Strikhanov. *J. Appl. Phys.*, **115**, 073 704 (2014).
- [13] J. Cottaar, R. Coehoorn, P.A. Bobbert. *Phys. Rev. B*, **85**, 245 205 (2012).
- [14] М. Ламперт, П. Марк. *Инжекционные токи в твердых телах* (М., Мир, 1973).
- [15] J.O. Oelerich, D. Huemmer, M. Weseloh, S.D. Baranovskii. *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 143 302 (2010).
- [16] I.P. Zvyagin. *Phys. Status Solidi C*, **5**, 725 (2008).
- [17] R. Coehoorn, W.F. Pasveer, P.A. Bobbert, M.A.J. Michels. *Phys. Rev. B*, **72**, 155 206 (2005).
- [18] S.D. Baranovskii, I.P. Zvyagin, H. Cordes, S. Yamasaki, P. Thomas. *Phys. Status Solidi B*, **230**, 281 (2002).
- [19] A. Sharma, M. Sheinman. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **46**, 125 106 (2013).
- [20] J.A. Anta. *Current Opinion in Colloid & Interface Sci.*, **17**, 124 (2012).

Редактор Л.В. Шаронова

#### Current–voltage characteristics of disordered organic layers under space-charge limited regime, on the base of transport level concept

V.R. Nikitenko, A.Y. Saunina

National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), 115409 Moscow, Russia

**Abstract** An analytic model for calculation of current–voltage characteristics of disordered organic layers with monopolar conductivity is developed, providing that concentration of injected charge carriers is high enough to account for filling of deep states, and current is space-charge limited. Mobility is calculated on the base of transport level concept. The proposed model, being physically vivid, describes well experimental current–voltage characteristics of polymers in a broad range of temperature (except of the limit of high voltages, where the transport level concept should be modified). Thus, the proposed model simplifies the calculation and improves an accuracy of the theoretic modelling of charge transport in organic light-emitting diodes.