

Elektronski transport i rekombinacija u amorfnim organskim poluvodičima

Jurić, Ivan

Doctoral thesis / Disertacija

2013

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:208907>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-19**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Ivan Jurić

**ELEKTRONSKI TRANSPORT I
REKOMBINACIJA U AMORFNIM
ORGANSKIM POLUVODIČIMA**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2013.



UNIVERSITY OF ZAGREB
FACULTY OF SCIENCE
DEPARTMENT OF PHYSICS

Ivan Jurić

**ELECTRONIC TRANSPORT AND
RECOMBINATION IN AMORPHOUS
ORGANIC SEMICONDUCTORS**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2013

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Fizički odsjek

Doktorski rad

ELEKTRONSKI TRANSPORT I REKOMBINACIJA U AMORFNIM ORGANSKIM POLUVODIČIMA

Ivan Jurić, dipl. ing.

Institut za fiziku, Zagreb

Razumijevanje elektronskih procesa u amorfnim organskim poluvodičima još je, u mnogim pogledima, nepotpuno. Razlog je u složenosti procesa koji se odvijaju stohastičkim pomjeranjem lokaliziranih, koreliranih, električnih naboja u neuređenom mediju. Ovaj rad predstavlja tri doprinosa razumijevanju elektronskih transportnih procesa, ostvarenih upotrebom numeričkih simulacija. Prvi doprinos vezan je za proces elektronsko-šupljinske rekombinacije u anizotropnoj okolini na granici dva različita organska materijala. Pokazujemo da korelirano gibanje elektrona i šupljine na graničnoj površini rezultira redovima veličine većim udarnim presjekom za rekombinacijski proces na granici, u odnosu na istovjetni proces u izotropnoj okolini, te da postoji optimalni raspon parametara unutar kojeg se rekombinacija odvija pretežno u ekscitonskom kanalu. Drugi doprinos povezan je s problemom stacionarnog transporta u energijskom neredu u jako neravnotežnim uvjetima, kada elektronski ansambl pokazuje odlike pseudoravnotežne raspodjele s povišenom, efektivnom temperaturom. Pokazujemo da ta temperatura, za koju nalazimo i analitički izraz u 1D slučaju, dobro opisuje energijsku raspodjelu nosioca, ali ne i transportna svojstva. Lokalna odstupanja od pseudoravnotežne raspodjele, povezana s filamentizacijom strujnog toka, uzrok su nemogućnosti parametrizacije elektronske mobilnosti efektivnom temperaturom. Treći doprinos odgovor je na pitanje kako se svojstva energijskog nereda odražavaju u tranzijentnom električnom odzivu organskih filmova. Pokazujemo da dugovremena atenuacija tamne struje, kakva je opažena u mnogim polimernim filmovima, predstavlja jednoznačan dokaz da raspodjela energijski dubokih elektronskih stanja nije gausijan. Eksponencijalna raspodjela dubokih stanja u suglasju je s eksperimentalno opaženim tranzijentnim odzivom.

(253 stranice, 91 slika, 1 tablica, 187 literarnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Ključne riječi: organski poluvodiči / neuređeni sustavi / elektronski transport / elektronska rekombinacija / ekscipleksi / energijski nered / heterogranica / efektivna temperatura / strujni filamenti / DITS / gausijanska gustoća stanja / eksponencijalna gustoća stanja

Mentor: Dr. sc. Eduard Tutiš

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Physics

Doctoral Thesis

ELECTRONIC TRANSPORT AND RECOMBINATION IN AMORPHOUS ORGANIC SEMICONDUCTORS

Ivan Jurić, dipl. ing.

Institute of Physics, Zagreb

Understanding of the electronic processes in amorphous organic semiconductors is still, in many aspects, incomplete. Reason lies in the complexity of the processes, which are realised through stochastic movement of localised, correlated, electric charges within a disordered medium. This thesis presents three contributions to the understanding of electron transport processes, which have been realised by use of numeric simulations. The first contribution relates to the process of electron-hole recombination in an anisotropic environment at the junction of two different organic materials. We show that the correlated motion of the electron and the hole on the heterojunction surface results in an orders of magnitude larger cross-section for the recombination process on the heterojunction, compared to the same process in an isotropic environment. Further, there is an optimal parameter range within which the recombination is conducted dominantly in the exciton channel. The second contribution is related to the problem of stationary transport in an energetic disorder in conditions far from equilibrium, when the electron ensemble displays features of a quasiequilibrium distribution at an elevated, effective temperature. We show that this temperature, for which we find an analytic expression in 1D case, describes well the energetic distribution of carriers, but not the transport properties. Local deviations from the quasiequilibrium distribution, connected with the filamentisation of the flow, are responsible for the impossibility of parametrisation of the electron mobility by an effective temperature. The third contribution answers the question: how are the features of energetic disorder reflected in the transient electric response of the organic films? We show that the long-timescale attenuation of dark current, seen in many polymer films, represents an unambiguous proof that the density of the energetically deep electronic states is not Gaussian. An exponential distribution of deep states is in accord with experimentally observed transient response.

(253 pages, 91 figures, 1 table, 187 references, original in: croatian)

Keywords: organic semiconductors / disordered systems / electron transport / electron recombination / exciplexes / energetic disorder / heterojunction / effective temperature / current filaments / DITS / Gaussian density of states / exponential density of states

Supervisor: Dr. Eduard Tutiš

Ovaj doktorski rad napravljen je na Institutu za fiziku, pod vodstvom dr. sc. Eduarda Tutiša, u sklopu doktorskog studija fizike kondenzirane tvari na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Zahvala

Zahvaljujem se svom mentoru dr. sc. Eduardu Tutišu na pruženom vodstvu i poduci, kao i na strpljenju i uvažavanju. Razgovori s njim izbrusili su sve zaključke ovog rada. Njegovi savjeti, ne samo znanstvene prirode, već i u pogledu mnogih tzv. ‘soft’ vještina, poput prezentacije svog rada, itd., bili su mi od neprocjenjive koristi.

Zahvaljujem se prof. dr. sc. Ivi Batistiću na bitnom doprinosu predstavljenom istraživanju. Njegova pitanja i prijedlozi znali su povesti istraživanje u, zamalo previđenim, plodonosnim smjerovima.

Zahvaljujem se dr. Fernandu Castru i njegovoj grupi na National Physical Laboratoryju u Londonu, na omogućenom boravku i suradnji iz koje se izrodilo cijelo jedno poglavlje ovog rada. Posebno se zahvaljujem dr. Jamesu Blakesleyu na upućivanju u ključnu literaturu.

Zahvaljujem se kolegi Juraju, za pružanje \LaTeX predloška iskorištenog za ovaj rad, i Osoru, za pomoć pri tiskanju rada.

Zahvaljujem se ing. Marini Kavur na vrhunskom vođenju referade poslijediplomskog studija na PMF-u Sveučilišta u Zagrebu. Strpljenje i vještina, s kojima je vodila i vodi studente kroz prašumu birokracije, rijetko se susreću.

Zahvaljujem se svim kolegama i osoblju na Institutu za fiziku na razgovorima, pomoći i općenito ugodnoj radnoj atmosferi.

Zahvaljujem se svim prijateljima, s posla, sa studija, iz Ćumeza, i šire, koji su mi pomagali i pravili mi društvo, zabavljali me i tolerirali, savjetovali me i učili empatiji, pazili me i držali pod kontrolom. Zahvaljujem se Iveku, Dominku, Niksu, Mili, Maji, Bokiju, Ivi, Borni, Kori, Mirni, Porobiću... i još mnogima. Lista je neizbježno nepotpuna, imena nezasluženo izostavljena. Hvala ide svima.

Konačno, zahvaljujem se obitelji i rodbini. Posebice majci Ruži, tetama Ani i Mari, ujaku Marku, te rođacima Luki i Moniki, na pruženoj ljubavi i potpori. Ni sam ne znam na koga sam tako tvrdoglav; cijenim što to trpite.

Predgovor

Ovaj rad daje prikaz istraživanja u kojem sam sudjelovao kao doktorski student Sveučilišta u Zagrebu na Institutu za fiziku. Tema istraživanja su procesi elektronskog transporta i rekombinacije u amorfnim organskim poluvodičima. U pitanju su materijali obećavajućih svojstava, koji su zadnje desetljeće-dva u žarištu znanstvenog i industrijskog interesa. Razvoj novih organskih spojeva i usavršavanje uređaja napravljenih od njih doveli su te materijale u fazu komercijalne primjene. Ekрани bazirani na organskim svjetlećim diodama su, primjerice, već neko vrijeme dostupni na tržištu.

Unatoč uznapredovalom tehničkom razvoju tih materijala, razumijevanje elektronskih procesa u njima nije još doseglo usporedivu razinu. Znamo da su elektroni i šupljine koji sudjeluju u vođenju struje i emisiji svjetla lokalizirani na pojedinim molekulama, ili segmentima polimera, da imaju izražen polaronski karakter, i da se kroz materijal pomjeraju skokovima. Znamo da nered u energijama elektronskih nivoa igra ključnu ulogu u određivanju transportnih svojstava nosioca naboja. Modeli transporta skokovima u takvim sustavima ne omogućuju da se do odgovora na pitanja o elektronskim procesima lako dođe analitičkim pristupom. Stoga se odgovori aktivno traže numeričkim simulacijama. Takav pristup, konkretno, rješavanje glavne jednadžbe zaposjednutosti elektronskih nivoa, korišten je i u ovom istraživanju.

Radio sam na tri odvojena problema unutar ovog područja: jedan je proces elektronsko-šupljinske rekombinacije u heterogenom području granice dva organska materijala; drugi je pitanje osobina elektronskog ansambla u stacionarnom toku pri jakom električnom polju; a treći je pitanje utjecaja svojstava energijskog nereda na tranzijentno ponašanje električne struje u tankim filmovima. Teme istraživanja su raznolike, no veže ih način na koji smo im pristupili. U sva tri problema, pažnja je bila posvećena vjernom trodimenzionalnom tretmanu kretanja naboja u promatranim procesima.

Proces elektronske rekombinacije na heterogranici je dosad bio promatran na dva aproksimativna načina: bilo kao proces uhvata u homogenom sredstvu - zanemarujući heterogenost okoline, bilo kao proces uhvata na dvodimenzionalnoj površini - zanemarujući mogućnost premještanja naboja iz jednog medija u drugi. Gledajući proces u tri dimenzije, nismo ograničeni na posebne slučajeve uvjetovane tim aproksimacijama. Tako demonstriramo i redovima veličine povećan udarni presjek za rekombinaciju na heterogranici nego što ga predviđa aproksimacija homogenog sredstva. Posebnosti trodimenzionalnog pristupa nam također

omogućuju da identificiramo i razdvojimo učinkovitost emisije u ekscitonskom i ekscipleksnom kanalu, čime nalazimo područje parametara u kojem se ostvaruje optimum preferabilne ekscitonske emisije.

Istraživanje stacionarnog vođenja električne struje u energijskom neredu ima bogatu povijest, a problem koji je ovdje obrađen je vezan za nedavna opažanja drugih istraživača da elektronski podsistem, u stacionarnom toku daleko od ravnoteže, pokazuje svojstva ravnotežnog sustava na višoj, efektivnoj, temperaturi. Ovakva slika je u sukobu s poznatom filamentizacijom strujnog toka u energijskom neredu. Pažljivijim ispitivanjem elektronskog ansambla nalazimo da je njegov pseudoravnotežni prikaz aproksimativan i nedostatan za predikciju elektronske mobilnosti, a u odstupanjima od tog prikaza prepoznamo filamentizaciju toka. Promatramo i jednostavni, jednodimenzionalni problem u kojem stacionarni ansambl i njegov pseudoravnotežni prikaz možemo naći analitički.

Treći problem kojem sam se posvetio, svojstva su tranzijentnog strujnog odziva pri uključivanju napona (tzv. DITS metoda mjerenja mobilnosti) u materijalu s energijskim neredom kakvog pretpostavljaju modeli koji objašnjavaju stacionarnu mobilnost u amorfnim organskim materijalima. Trodimenzionalna simulacija vođenja skokovima pokazuje da se odlike tranzijentnog odziva koje su viđene u mnogim polimernim filmovima ne mogu objasniti unutar uvriježenih modela transporta kroz nered gausijanske raspodjele stanja po energijama. Pokazujemo da eksperimentalno opažen, trnući, tranzijentni odziv objašnjava raspodjela širokog (eksponencijalnog) repa. Također nalazimo da atenuacija tranzijentne struje ima posljedice na ocjenu i interpretaciju tranzijentne mobilnosti pri malim naponima, kao i na pouzdanost jedne metode za ocjenu injekcijske učinkovitosti elektrode.

Struktura dizertacije

Prvo poglavlje ovog rada donosi uvodne informacije o organskim poluvodičima: o njihovim općenitim svojstvima, o osobinama elektronskih stanja koja sudjeluju u vođenju i o fizikalnoj pozadini transportnih modela koji se koriste, te o svojstvima ekscitonskih pobuđenja u organskom materijalu. Poglavlje je zamišljeno kao ograničen, iako ne nužno kratak, opći uvod u područje, od posebne koristi čitatelju koji nije dobro upućen u tematiku. No, zbog toga, uvodno poglavlje *nije zamišljeno* da izloži pregled dosadašnjih istraživanja fokusiranih na pojedine od problema koji su obrađeni u ovom radu. Budući da su ti problemi, svojom tematikom, dovoljno odvojeni, specijalizirani uvodi u pozadinu svakog od njih nalaze se na početku poglavlja u kojima su pojedini problemi obrađeni.

Drugo poglavlje je metodološko. Pokriva detalje modela lokaliziranih elektrona u neuređenom mediju, koji je polazište za opis transporta u amorfnim organskim poluvodičima, i na kojem se zasnivaju numeričke simulacije korištene u ovom istraživanju. Pojednostavljena koja se rabe u modelu pojedinačno su razmatrana i pravdana. Također je izložena numerička metoda kojom su problemi napadani: metoda glavne jednadžbe. Predstavljene su algoritmi korišteni za nalaženje rješenja, kao i drugi tehnički detalji simulacijskog koda.

Preostala tri poglavlja predstavljaju rezultate istraživanja pojedinih problema. Svako počinje posebnim specijaliziranim uvodom, koji izlaže *pozadinu* problema, nakon čega je predstavljen naš *doprinos*. Budući da su istraživana tri dovoljno odvojena problema, *zaključci* u vezi svakog od njih izneseni su na krajevima pojedinih poglavlja.

Zaključno, šesto poglavlje daje, u kratkim crtama, najbitnije rezultate ovog rada, i navodi neke smjerove u kojima se istraživanja mogu nastaviti.

Osobni doprinos

Nijedan čovjek nije otok:¹ rezultati, predstavljeni u ovom radu, plod su truda više ljudi. Zasluge pripadaju, kako meni, tako i mom mentoru, dr.sc. Eduardu Tutišu, te prof.dr.sc. Ivi Batistiću, kao i suradnicima na National Physical Laboratoryju (NPL) u Londonu.

Prof. I. Batistić je u suradnji s dr. E. Tutišem razvio ‘INJEKCIJA’ programski kod za računanje stacionarnog toka i raspodjele nosioca, korištenog za rješavanje problema rekombinacije na heterogranici u poglavlju 3, te u istraživanju pojave efektivne temperature u trodimenzionalnom toku u poglavlju 4. Dr. E. Tutiš je, zajedno sa suradnicima s EPFL-a, autor ‘MOLED’ koda za jednodimenzionalnu simulaciju uređaja, korištenom za rješavanje jednodimenzionalnog problema u poglavlju 4, i, u izmjenjenom obliku, za pokazne simulacije tranzijentnog odziva u uvodnom dijelu poglavlja 5.

Moj doprinos u istraživanju predstavljenom u poglavljima 3 i 4, jest u korištenju, i minornim izmjenama, ‘INJEKCIJA’ koda u simulaciji problema, te u analizi i interpretaciji rezultata te simulacije. Doprinos također uključuje simuliranje jednodimenzionalnog toka u koreliranom neredu ‘MOLED’-om (poglavlje 4), te analizu i interpretaciju rezultata, dok u izradi analitičkog rješenja za efektivnu temperaturu u jednodimenzionalnom nekoreliranom neredu imam tek manju, sporednu ulogu.

¹John Donne, Meditacija XVII (1624).

PREDGOVOR

Istraživanje tranzijentnog odziva u poglavlju 5 inicirali su kolege s NPL-a, kojima je nedostajao dobar kod za simulaciju tranzijentnog ponašanja uređaja i prilagodbu na mjerenja. Za tu svrhu sam napravio opsežne izmjene ‘MOLED’ koda, i razvio ‘VREVUR’, kod za trodimenzionalnu simulaciju vremenske evolucije uređaja, kojim sam producirao sve rezultate predstavljene u poglavlju 5. U analizi i interpretaciji mnogo su mi pomogli razgovori s mentorom, a u razumijevanju pozadine problema koristili su mi stručni uvod i savjeti koje sam primio od Craiga Murphyja, Jamesa Blakesleya i Fernanda Castra tokom mog šestomjesečnog studijskog boravka na NPL-u.

Zahvala	ix
Predgovor	xi
Sadržaj	xv
1 Uvod	1
1.1 Organski poluvodiči	1
1.1.1 Kemijska struktura i svojstva	1
1.1.2 Povijesni razvoj i upotreba u elektroničkim elementima	9
1.2 Elektroni u amorfnom organskom materijalu	17
1.2.1 Lokalizacija naboja i vjerojatnost preskoka	18
1.2.2 Energijski nered i mobilnost	23
1.3 Elektronska pobuđenja	35
2 Metode izračuna elektronskih raspodjela	43
2.1 Modeli propagacije elektrona u neuređenom organskom mediju	43
2.1.1 Numeričke metode	44
2.1.2 Pojednostavljenja i aproksimacije	47
2.2 Primjenjeni algoritmi	54
2.2.1 Stacionarni problem	56
2.2.2 Vremenski ovisan problem	59
2.2.3 Simulacija uređaja	62
3 Rekombinacija na granici dva organska medija	67
3.1 Pozadina	67
3.1.1 Rekombinacija u OLED-ima, kako ju vide 1D modeli	68
3.1.2 Rekombinacija u homogenom materijalu i na granici dva sloja	71
3.1.3 Dinamika pobuđenih stanja i mjereni spektri	76
3.2 Doprinos	80
3.2.1 Model	80
3.2.2 Prostorna distribucija koncentracije i struje elektrona	86
3.2.3 Udarni presjeci u uređenom sustavu	90
3.2.4 Utjecaj nereda	97
3.3 Zaključci	101

4	Transport pri jakom polju i efektivna temperatura	103
4.1	Pozadina	104
4.1.1	Efektivna temperatura u modelima s eksponencijalnom distribucijom stanja	104
4.1.2	Efektivna temperatura u modelima organskih materijala	109
4.1.3	Filamentizacija struje	115
4.2	Doprinos	119
4.2.1	Model	120
4.2.2	Efektivna temperatura i mobilnost u trodimenzionalnom sistemu	121
4.2.3	Reparametrizacija ansambla. Prostorne korelacije u ansamblu i filamentizacija toka.	127
4.2.4	Efektivna temperatura i elektronski ansambl u jednoj dimenziji	139
4.3	Zaključci	152
5	Vremenski odziv pri uključivanju napona i osobine dubokih stanja	155
5.1	Pozadina	156
5.1.1	Idealizirani tranzijentni odziv	156
5.1.2	Utjecaj neidealnih uvjeta	158
5.1.3	Dugovremena atenuacija u DITS tranzijentima	162
5.1.4	Potencijska atenuacija u TOF tranzijentima	166
5.2	Doprinos	169
5.2.1	Model	170
5.2.2	Strogo dipolni nered	172
5.2.3	Dipolni nered s proširenim, eksponencijalnim repom	176
5.2.4	Mobilnost u neredu s eksponencijalnim repom	186
5.3	Zaključci	193
6	Zaključak	197
	Dodaci	199
A	Tablica organskih spojeva	199
B	Stacionarni transport na neuređenom lancu	205
C	Vremenski korak u implicitnoj metodi	209
C.1	Implicitni korak za jednodimenzionalni sistem	209
C.2	Evolucija trodimenzionalne glavne jednadžbe ‘po smjerovima’	212

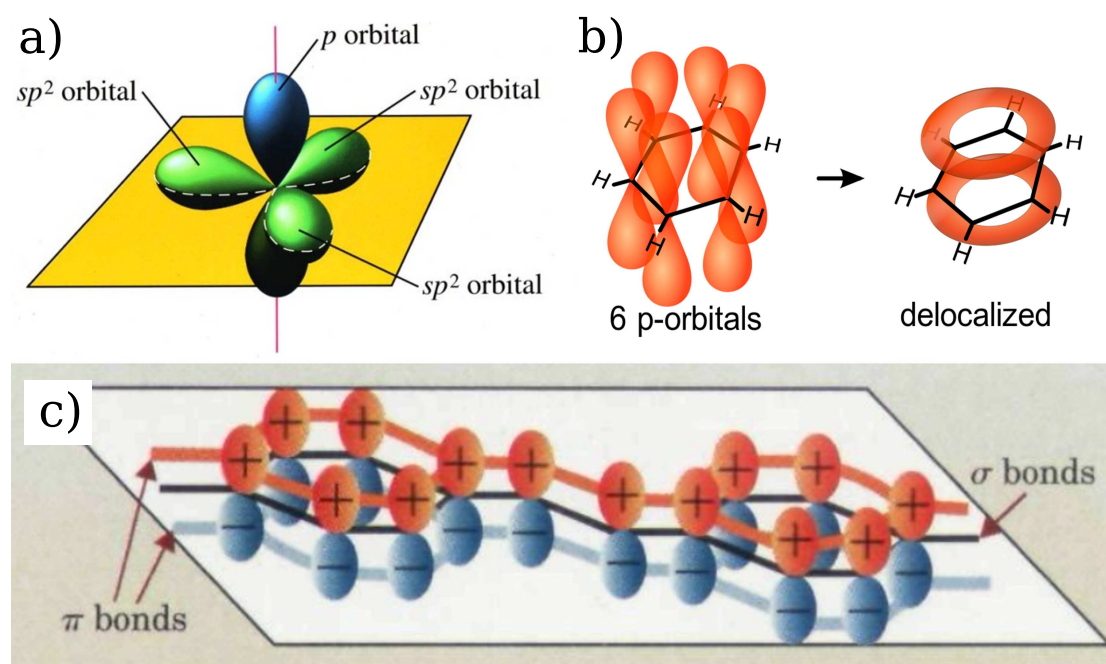
D	Algoritmi korišteni u simulaciji uređaja	215
D.1	Transport unutar filma	215
D.2	Elektrostatski potencijal	217
D.3	Elektrode i injekcija naboja	217
D.4	Vanjski krug	220
E	Stvaranje nereda	223
F	Kratice i simboli	227
F.1	Lista kratica	227
F.2	Simboli i fizikalne veličine	228
	Bibliografija	233
	Bibliografija	233
	Životopis	251
	Objavljeni radovi	253

1.1 Organski poluvodiči

Molekularni i polimerni materijali općenito ne slove za dobre vodiče električne struje. Organske gume i plastike se i koriste za izolaciju vodova. Ipak, jedna široka klasa organskih spojeva odlikuje se iznenađujuće visokom mobilnošću elektrona i šupljina. Široka, jer uključuje i molekule (male molekulske mase) i polimere. Zajedničko im je svojstvo da su ugljik-ugljik veze u nizu konjugirane, tojest, kemijskim rječnikom, izmjenjuju se jednostruke i dvostruke C–C veze. Konjukcija vodi na elektronske valne funkcije raširene preko većeg dijela molekule, i, u slučaju formiranja aromatskih prstenova, na ravninski raspored atoma. Smanjena lokaliziranost valentnih elektrona, te mogućnost kompaktnijeg slaganja molekula kod aromatskih spojeva, može se, u najjednostavnijoj slici, uzeti kao objašnjenje veće vodljivosti. [1] Bogatstvo organske kemije omogućuje veliku varijaciju transportnih i optičkih osobina među organskim poluvodičima. Ta se raznolikost ugljikove kemije odražava i u složenosti njene nomenklature. Puna imena interesantnih nam spojeva pune cijele, pa i višekratne, retke teksta formulaičnom mješavinom brojki, zagrada, i fizičarima slabo poznatih kemijskih naziva. Uvriježilo se stoga u literaturi spojeve ‘od milja’ zvati svekorištenim kraticama. U ovom ću radu, radi konciznosti i jasnoće, koristiti isključivo kraćene verzije naziva spojeva. Njihova puna imena, i kemijska struktura, nalaze se u dodatku A. Također, umjesto termina ‘organski poluvodič’, obično se upotrebljava kraći, manje precizni, naziv - *organik*.

1.1.1 Kemijska struktura i svojstva

Ugljik je element s četiri elektrona u vanjskoj ljusci, koje obično razmještamo u jednu *s*- i tri *p*-orbitale. No stanja određenog momenta vrtnje nisu dobro polazište



Slika 1.1: (a): Ilustracija sp^2 -hibridiziranih orbitala i preostale nesporene p -orbitale atoma ugljika, preuzeto iz [2]. (b): Formacija 'delokaliziranih' π -orbitala u molekuli benzena, preuzeto iz [3]. (c): Konjugirani sistem π -orbitala u monomeru polifenilenvinilena (PPV), preuzeto iz [1].

za opis kovalentnih veza. Prikladnije orbitale dobivamo njihovom hibridizacijom, tj. linearnom kombinacijom. Tako npr. sp^3 -hibridizacija, u kojoj su uključene sve četiri orbitale, proizvodi četiri usmjerene σ -orbitale koje formiraju vrhove tetraedra - prikladno polazište za opis dijamantne rešetke, ili molekule metana. Sparimo li samo dvije p -orbitale sa s -orbitalom imamo sp^2 hibridizaciju. Tri rezultirajuće σ -orbitale su ravninski orijentirane, odnosno formiraju vrhove jednakostraničnog trokuta s jezgrom u sredini. Preostala, usamljena p -orbitala, koju standardno označavamo p_z , biti će okomita na ravninu koju formiraju σ -orbitale. Drugim riječima, vjerojatnost nalaženja p -elektrona biti će raspoređena iznad i ispod σ -ravnine. Ovakve ravninske σ -orbitale polazište su za opis grafena i grafitu, raznih fulerena i ugljičnih nanocijevi, aromatskih ugljikovodika, i većine organskih poluvodiča.

Nehibridizirane p orbitale u takvim atomskim rasporedima imaju veliki međusobni prijeklop i tvore molekulske π -orbitale (Slika 1.1). π -elektroni su delokalizirani: njihove valne funkcije su raspoređene preko svih povezanih atoma koji su sp^2 -hibridizirani. Zbog geometrije sp^2 -hibridiziranih orbitala, atomima koji sudjeluju u konjugaciji energijski je povoljno rasporediti se u ravninu. Ta ravninska

raspoređenost atoma, koji sudjeluju svojim p -orbitalama u π -‘vrpci’,¹ zove se u kemijskoj terminologiji *konjugacijom*. [3] Konjugacija nije ograničena na atome ugljika, niti samo na četverovalentne atome: atomi dušika i kisika česti su članovi u ‘konjugiranom društvu’.

Organski materijali, koji su tema ovog poglavlja, su ili polimeri ili ‘manje molekule’² (Slika 1.2). U potonjim, konjugirani sistem je sastavljen od manjeg ili većeg broja aromatskih prstenova ‘nalijepljenih’ u niz (antracen, pentacen, itd.) ili spojenih premosnicama (npr. dušikovim atomima u TPD-u). U poluvodičkim polimerima, π -orbitale su konjugirane duž polimernog lanca, koji je u pravilu sastavljen od spojenih ugljikovih prstenova (klasični primjer je PPV). U neuređenim polimernim materijalima pojedinačni konjugirani sistemi su ograničeni na dijelove lanaca - tzv. konjugirane segmente. Za elektronski transport ti segmenti igraju ulogu molekula, pa se u opisu i modeliranju transporta obično ne pravi razlika između polimernih i molekularnih materijala. Stoga, gdje god je primjenjivo, govoreći o molekulama, podrazumijevati ću oba pojma.

U odsustvu dopiranja, vezne π -orbitale biti će popunjene elektronima, a protuvezne π^* -orbitale biti će prazne. U terminologiji univerzalno korištenoj u području, označavaju se kraticama HOMO i LUMO.³ Prve će biti dom šupljina, a druge elektronima. Energijski procijep među njima je u optičkom predjelu, što čini materijale tehnološki zanimljivim zbog mogućnosti luminescencije. No također znači da toplinski induciranih nosioca naboja *de facto* nema. Naboj se može uvesti dopiranjem primjesama, svjetlosnim pobuđenjem, ili injekcijom iz elektroda s prikladno odmjerenom radnom funkcijom. Kako se radi o neravnotežnim situacijama, kod kojih se naboj koji sudjeluje u vođenju dovodi ‘izvana’, veličina kojom se karakterizira vođenje električnog naboja neće biti električna vodljivost, već elektronska i šupljinska mobilnost.

Planarnost konjugiranog sistema često uzrokuje da i sama molekula bude većim dijelom, ili u potpunosti, planarna (npr. antracen, pentacen, seksitiofen...). Planarna geometrija mnogih poluvodičkih molekula dozvoljava njihovo učinkovito pakiranje i dobar međumolekulski orbitalni prijeklop.⁴ [1] Velik prijeklopni inte-

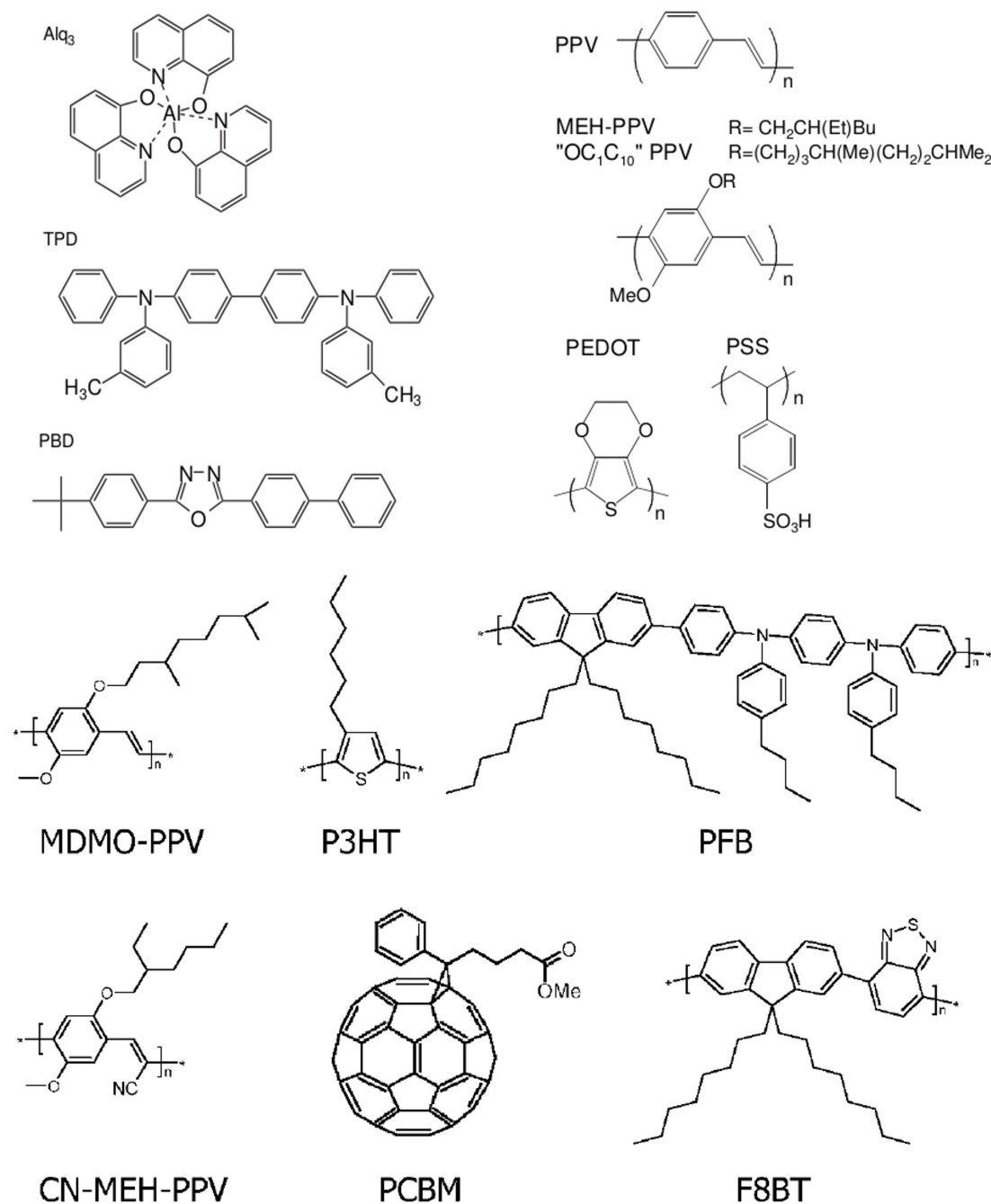
¹Pravu vrpcu imamo, naravno, tek u kovalentnim kristalima, poput grafita i grafena. No, već u većim molekulama i polimernim lancima možemo govoriti o proto-vrpci.

²*Manjim* molekulama se u organskoj kemiji i biokemiji smatraju molekule s masom manjom od nekog praga (obično 800 atomskih jedinica mase).

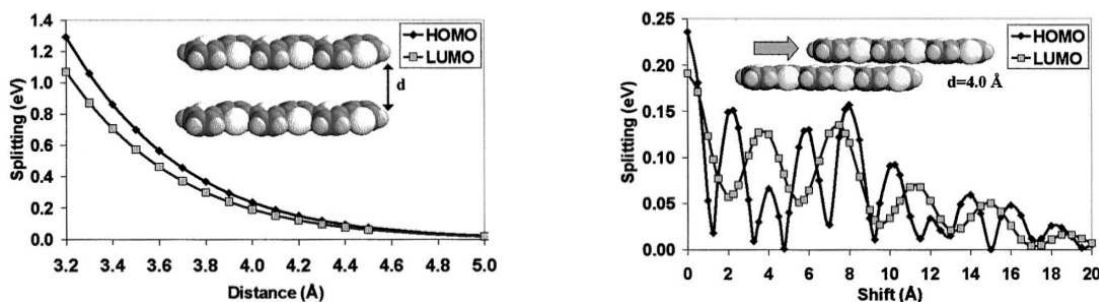
³Od engleskih složenica: *highest occupied molecular orbital* i *lowest unoccupied molecular orbital*, u prijevodu: najviša popunjena molekulska orbitala i najniža nepopunjena molekulska orbitala.

⁴Nisu sve poluvodičke molekule planarne, neke čak ni približno. Primjerice, tri kvinolatne grupe u molekuli Alq₃ pojedinačno su planarne, ali međusobno ne. Postoje indikacije da se

POGLAVLJE 1. UVOD



Slika 1.2: Strukturne formule često korištenih organskih poluvodiča, preuzeto iz [4, 5]. Alq₃, PBD, CN-MEH-PPV, PCBM i F8BT se koriste za vođenje elektrona; P3HT, PFB i razni derivati PPV-a su dobri šupljinski vodiči. PEDOT dopiran PSS-om (PEDOT:PSS) služi kao međusloj za injekciju šupljina s ITO elektrode.



Slika 1.3: Varijacija prijeklopnog integrala u ovisnosti o položaju i orijentaciji molekula: cijepanje HOMO i LUMO nivoa sustava dvije paralelne molekule seksitienila ili α -seksitiofena, $C_{24}H_{14}S_6$, dobivena *ab initio* izračunima u INDO aproksimaciji, u ovisnosti o njihovoj udaljenosti (lijevo), i međusobnoj prekrivenosti (desno). [7]

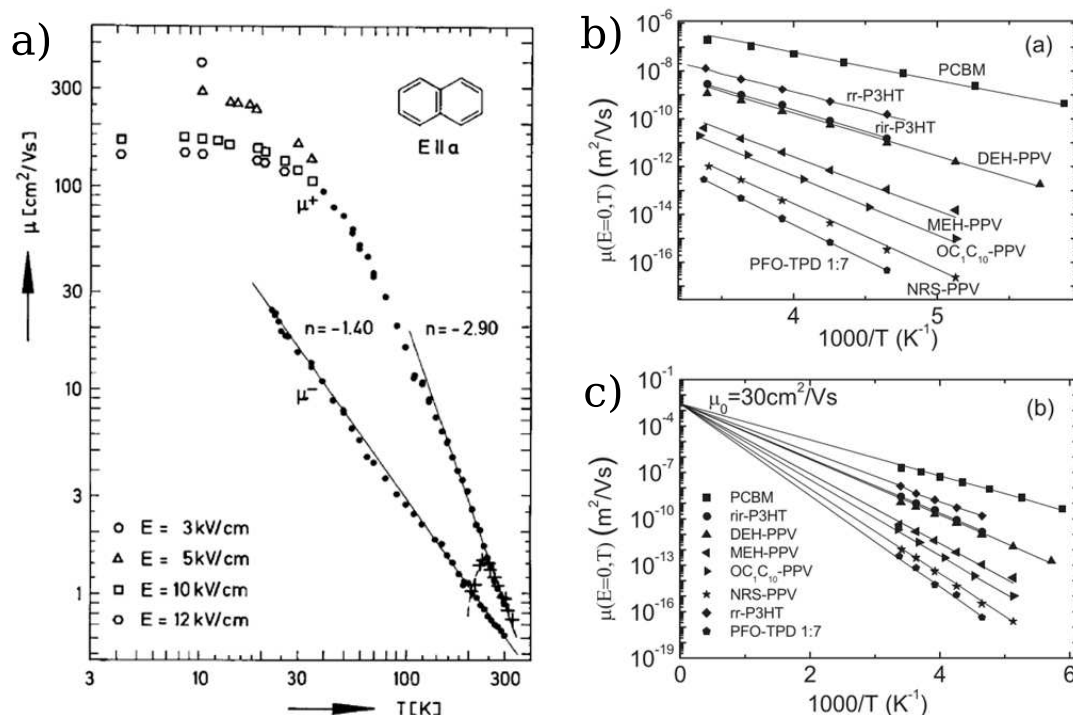
gral⁵ između susjednih π -orbitala uzrok je visoke elektronske, odnosno šupljinske, mobilnosti. No prijeklop može znatno varirati, ovisno o tome kako su molekule međusobno položene, te čak i u slučaju plan-paralelne geometrije o tome kako su centrirane (slika 1.3). U amorfnim organicima se, u sklopu modeliranja elektronskog transporta, varijacija prijeklopa valnih funkcija naziva van-dijagonalnim neredom (eng: ‘*off-diagonal disorder*’).

Veći utjecaj na mobilnosti, pogotovo u amorfnim filmovima, igra energijski nered (vidi odjeljke 1.2.2 i 2.1.2). Neke organske molekule su izrazito polarne, poput Alq_3 (aluminij-trikvinolata). Superpozicija dipolnih potencijala mnoštva nasumično orijentiranih molekula tvori karakterističan neuređeni energijski reljef - tzv. ‘dipolni nered’. [8,9] U nepolarnim polimernim materijalima u kojima su benzenski prstenovi spojeni vezama-premosnicama (npr. PPV, TPD - vidi sliku 1.2), nered u elektronskim energijama može nastati zbog torzije benzenskih prstenova oko prenosnih veza uslijed termalnih fluktuacija. [10] Koji god razlog bio, energije elektronskih nivoa na različitim molekulama iste vrste će se razlikovati, iako je određena prostorna korelacija među njima ipak moguća, dapače, vjerojatna. [9] Energijski nered, manje izražen, može biti prisutan i u kristalnom uređenju.

Treći bitan faktor u transportu čine polarizacijski učinci. [11] Prisutnost dodatnog elektrona ili šupljine na molekuli polarizirati će ju, te također i obližnje molekule. Ta deformacija medija uslijed polarizacije (tzv. ‘polarizacijski oblak’) je prostorno vrlo ograničena, i rezultira sniženjem ukupne energije za energiju vezanja *polarona*, koja je reda 10^{-1} eV. [11] U kristalnim materijalima polarizacija

kvinolatne grupe na *susjednim* molekulama orijentiraju planparalelno i imaju izražen prijeklop. [6]

⁵Do 0.1 eV, ali većinom red ili dva veličine niži.



Slika 1.4: (a): Ovisnost mobilnosti o temperaturi u kristalnom naftalenu. [12] (b) i (c): Ovisnost mobilnosti o inverznoj temperaturi u više amorfnih organskih materijala. [13]

medija vodi na renormalizaciju, konkretno sužavanje, elektronskih vrpca, dakle na povećanje efektivne mase nosioca naboja. U suradnji s neredom, koji može biti 'statički' (u amorfnom materijalu) ili pak uzrokovan termalnim fluktuacijama, polarizacija medija lako dovodi do lokalizacije elektrona i šupljina. Naboji su zarobljeni na pojedinim molekulama i mogu se premještati na druge jedino tuneliranjem, uz pokriće energijske razlike između elektronskih nivoa na dvije molekule, što postižu interakcijom s fononima, dakle, predajući ili preuzimajući energiju iz vibracijskih stupnjeva slobode molekula.

U organskim kristalima lokalizacija može biti ograničena na rubna stanja u vrpca, ili posve odsutna. Uz dovoljnu koncentraciju slobodnih nosioca naboja, sistem može pokazivati polumetalno ponašanje, $\mu \sim T^{-n}$, s mobilnošću, μ , koja saturira na vrijednostima reda $\sim 10^2$ cm²/Vs na niskim temperaturama (Slika 1.4 (a)). [12] U amorfni filmovima, koji su, zbog svojih mehaničkih svojstava (savitljivosti) i jednostavnosti pripreme, tehnološki zanimljiviji, lokalizacija je potpuna i premještanje naboja je moguće samo toplinski aktiviranim skokovima. Mobilnosti pokazuju aktivacijsku temperaturnu ovisnost [13] (Slika 1.4 (b) i (c)) i, na sobnoj

temperaturi, variraju u rasponu $10^{-5} - 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, ovisno o vrsti materijala, ali i o načinu pripreme filma. Mobilnosti se također izrazito mijenjaju s jačinom prisutnog električnog polja, u pravilu pokazujući tzv. Pool-Frenkelovu ovisnost o polju (slika 1.5),

$$\mu(F) \sim \exp\left(\sqrt{F/F_0}\right), \quad (1.1)$$

gdje je F_0 karakteristično polje, koje ‘mjeri’ nelinearnost mobilnosti. Pool-Frenkelova ovisnost je originalno vezana za elektronski transport u materijalima u kojima su prisutne kulonske zamke (više na str. 24), no, u neuređenim organskim materijalima uzrok su joj prostorne karakteristike energijskog nereda.⁶ [10, 14, 15] Mobilnosti također rastu s povećanjem koncentracije nosioca. Porast je vezan uz popunjavanje dubokih stanja (zamki). Kulonska interakcija među nabojima također može omogućiti lakše oslobađanje zatočenih nosioca. Ovisnost o koncentraciji se može relativno jasno odrediti u dopiranim sistemima, [16] no u čistom materijalu ju je teško razlučiti od poljne ovisnosti.

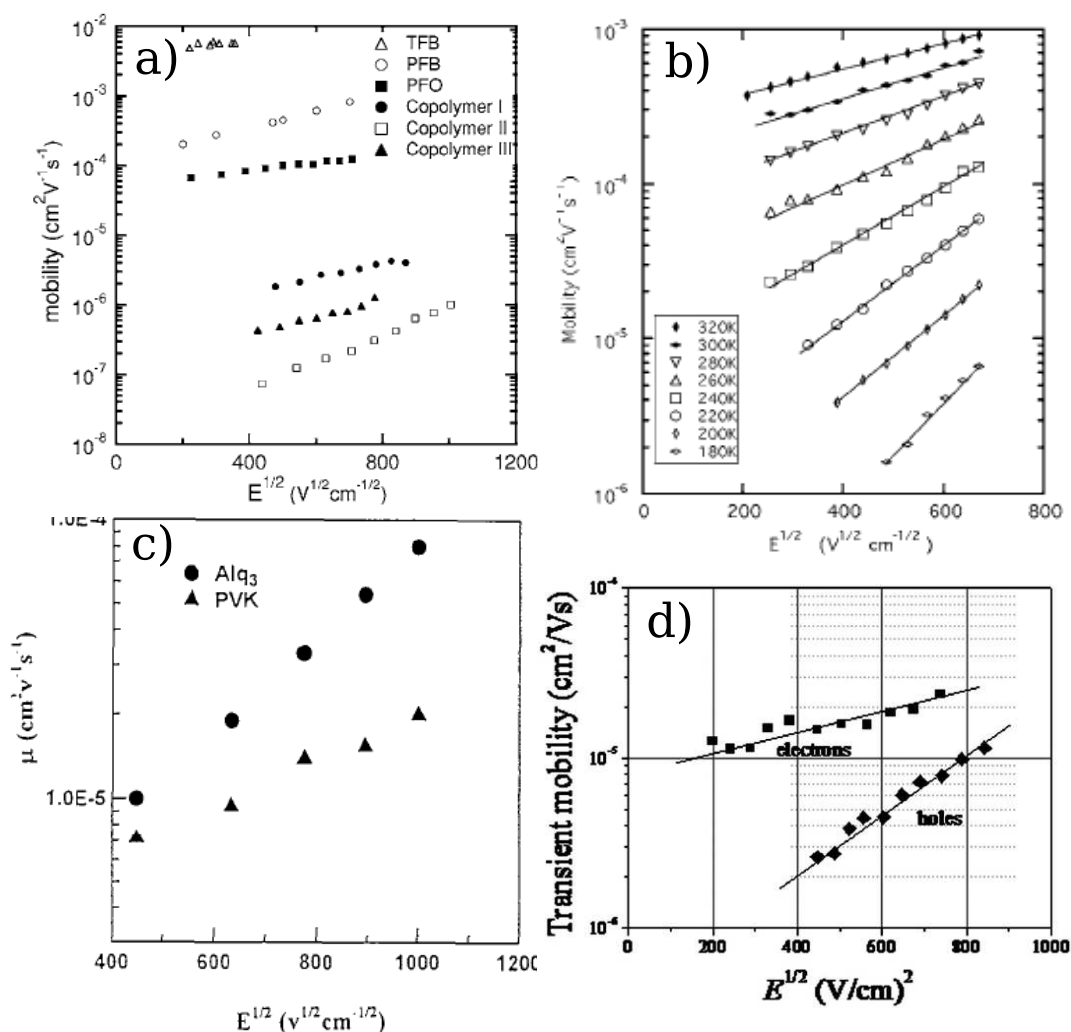
Mobilnosti elektrona i šupljina u jednom materijalu u pravilu se znatno, čak više redova veličine, razlikuju. Prethodno navedene vrijednosti odgovaraju mobilnostima šupljina, koje su, u pravilu, pokretnije od elektrona. Razloge možemo tražiti u različitoj prostornoj raspodjeli veznih i protuveznih π -orbitala, te u različitom konformacijskom odgovoru na prisutnost dodatnog elektrona ili šupljine na njoj, odnosno u različitoj energiji vezanja polarona. Razlika u mobilnostima vodi na praktičnu klasifikaciju materijala kao elektronskih ili šupljinskih vodiča. Uz visoku mobilnost elektrona ili šupljina, tehnološki koristan materijal treba imati i usklađenu energiju LUMO, odnosno HOMO nivoa, s radnom funkcijom postojećih, praktičnih za upotrebu, injektivnih elektroda (vidi sliku 1.7). Elektronski vodiči u tom pogledu predstavljaju teži izazov kemičarima, zbog potrebe za dovoljno visokim elektronskim afinitetom, ali i zbog lakše degradacije anioniziranih molekula uslijed oksidativnih procesa.⁷ [20]

U materijalu u kojem su elektroni i šupljine lokalizirani, biti će i njihova vezana stanja. Ekscitoni u molekularnim materijalima predstavljaju pobuđeno stanje jedne molekule (tzv. Frenkelovi ekscitoni).⁸ U polimernim materijalima

⁶Zbog različitog uzročnog mehanizma u organskim poluvodičima, ovisnost mobilnosti o polju se ponekad oprezno karakterizira kao ‘nalik Pool-Frenkelovoj’ (*‘Pool-Frenkel-like’*). No većina literature se, zbog fenomenološke sličnosti, ne usuđava imenovati ovisnost mobilnosti o polju u organicima ‘Pool-Frenkelovom’.

⁷To je razlog zbog kojeg se organski elektronički uređaji učahuruju - prekrivaju polimernim slojem koji (idealno) ne propušta zrak ili tekućine.

⁸Jednostavna ocjena radijusa ekscitona i argument za njegovu potpunu lokalizaciju može se dobiti računom prve Bohrove putanje za par elektron-šupljina. Budući da nema jakog zasjenjenja



Slika 1.5: Pool-Frenkelova ovisnost mobilnost o polju (jednadžba (1.1)) u raznim amorfnim organskim filmovima. (a): Šupljinska mobilnost iz mjerenja vremena proleta u TFB, PFB, PFO, i tri LUMATIONTM kopolimera. [17–19] (b): Mobilnost šupljina u PFB filmu mjerena za više temperatura. [17] (c): Mobilnost elektrona u Alq₃ i šupljina u PVK filmovima. [18]. (d): Mobilnost elektrona i šupljina u LUMATIONTM 1300 polimeru, mjerena DITS metodom. [19]

eksciton može biti znatno veći, i do 10 nm, zbog delokalizacije po lancu, ako je materijal dobro uređen, što u pravilu nije slučaj. [1] Nered u materijalu, kao i deformacija okolnih molekula, će donekle izmjeniti emisijski spektar ekscitona, u odnosu na spektar usamljene molekule. Zbog odsustva teških elemenata u većini organskih poluvodiča, i stoga posljedičnog odsustva spin-putanja vezanja, samo se singletni ekscitoni mogu anihilirati emisijom svjetla, dok se tripletni relaksiraju

(relativna permitivnost svih organskih poluvodiča je približno tri), Bohrov radijus je približno 0.3 nm. [1]

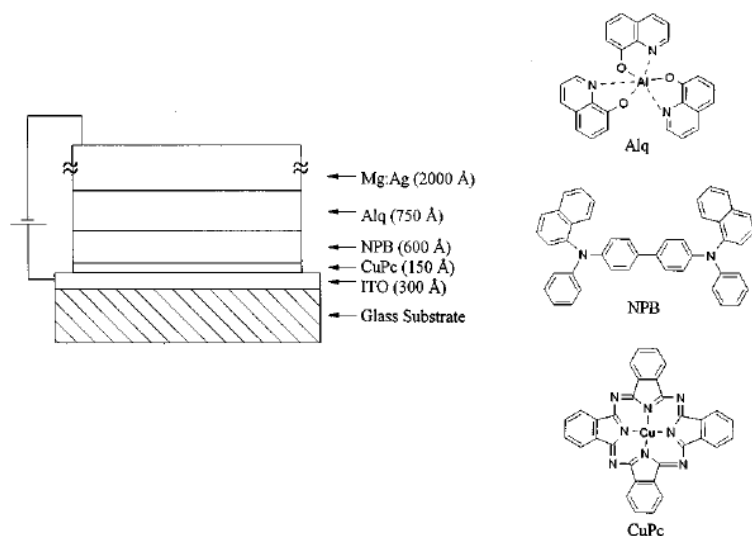
neradijativno i mnogo sporije od singletnih. Kako je prvo tripletno ekscitonsko stanje, u pravilu, niže u energiji od prvog singletnog, [4] zbog statistike će maksimalno četvrtina ekscitona nastalih sparivanjem elektrona i šupljine radijativno se relaksirati. Uvođenjem dodatnih mehanizama, npr. dodavanjem fosforescentnih primjesa,⁹ omjer se može izmijeniti.

Nešto delokaliziranje, i slabije vezano, stanje elektrona i šupljine zaslužilo je u organskoj literaturi odvojen naziv. Situacija u kojoj se elektron i šupljina nalaze na dvije susjedne molekule, ili dva bliska konjugirana segmenta polimera, naziva se ekscipleksom ili stanjem s transferom naboja (*charge-transfer state*). [21] U homogenom materijalu, to predstavlja tek kratkotrajno metastabilno stanje u procesu formacije molekularnog ekscitona. No u okolnostima u kojima je posljednji korak otežan, npr. na spoju dva, kemijski različita, organska sloja, mogućnost direktne anihilacije elektrona i šupljine u ekscipleksnom stanju dolazi do izražaja. Ekscipleksi se češće relaksiraju neradijativno, a kad se relaksiraju emisijom fotona, stvaraju širi spektralni profil u usporedbi s ekscitonima čistih materijala. Rezultirajući spektralni profil je također pomaknut prema većim valnim duljinama, odnosno crveniji je od ekscitonskog emisijskog spektra, zbog manje energije vezanja ekscipleksnog stanja. [21] Razliku u spektrima dodatno povećava činjenica da su, u realnim slučajevima, susjedne molekule koje formiraju ekscipleks kemijski različite.

1.1.2 Povijesni razvoj i upotreba u elektroničkim elementima

Vodljivost organskih molekulskih kristala istraživana je sedamdesetih godina dvadesetog stoljeća. Praktični interes za organske materijale porastao je nakon otkrića vodljivih polimera. Shirakawa i suradnici povećali su 1977. električnu vodljivost poliacetilena za sedam redova veličine izlaganjem plinovitom jodu pod pritiskom. [22] Dopiranje jodom promijenilo je ponašanje polimera iz izolatorskog, preko poluvodičkog, u metalno. Rad im je 2000. donio Nobelovu nagradu iz kemije. [23] Ideja o razvoju tiskanih elektroničkih krugova otpornih na savijanje je ubrzo uslijedila. Zbog brzog kvarenja električnih svojstava pri radu u prvim uređajima, istraživanje se proširilo na širu klasu materijala u potrazi za postojanijim emisivnim slojevima i elektrodama. Bitan napredak napravili su 1996. van Slyke, Chen i Tang kreiranjem organske svjetleće diode, bazirane na luminescenciji Alq₃ filma, s operativnim trajanjem od oko 4000 sati (slika1.6). [24]

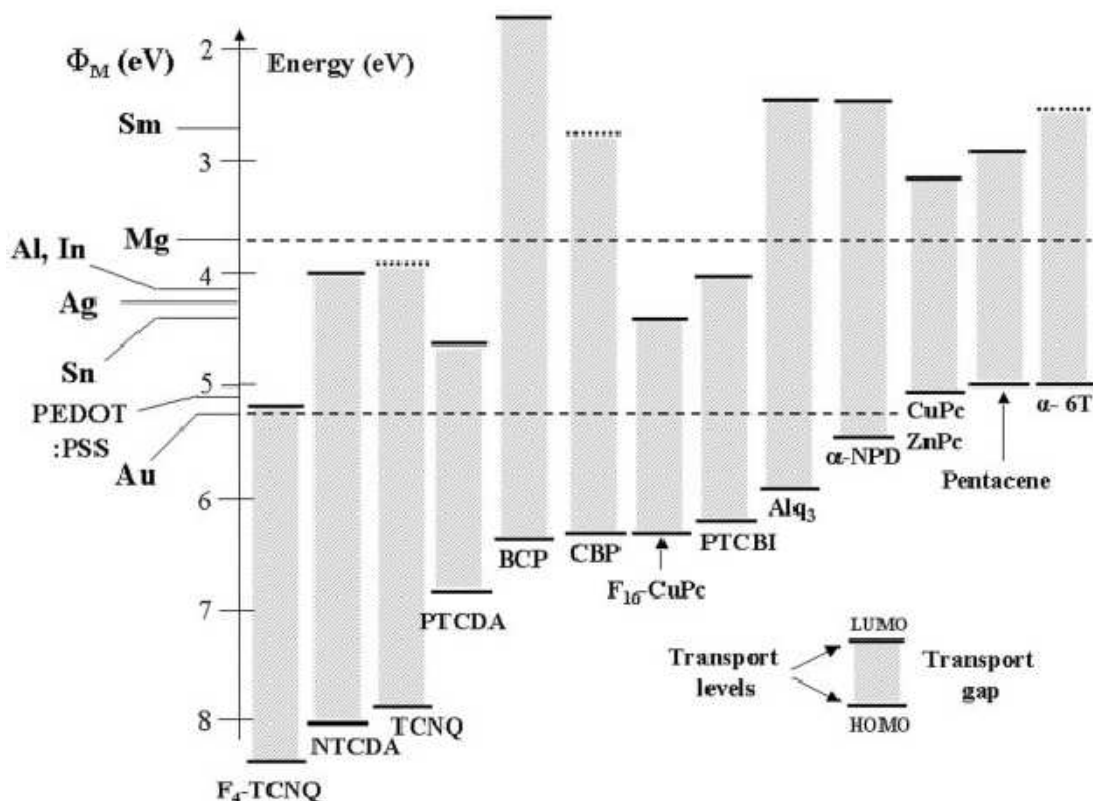
⁹Tojest, primjesa koje sadrže teže elemente.



Slika 1.6: Shema svjetleće diode koju su konstruirali van Slyke, Chen i Tang, i strukturne formule organičkih sastojaka. Preuzeto iz [24].

Zbog niske elektronske mobilnosti u amorfnim organskim poluvodičima, u usporedbi sa silicijskim, organski elektronički uređaji su vrlo tanki filmovi (~ 100 nm). Pri tipičnim naponima od nekoliko volti, prosječno električno polje u takvom filmu je oko 10^5 V/cm. Unatoč tankoći, organski uređaji su iznenađujuće učinkoviti. Organske svjetleće diode (OLED - *organic light-emitting diode*) polako dosežu anorganske parnjake po energijskoj učinkovitosti, [25,26] a značajna im je prednost u mogućnosti proizvodnje dioda velikih površina i u emisiji širokog spektra. Solarne ćelije (OPV - *organic photo-voltaic*) svojom učinkovitošću pretvorbe sunčevog zračenja u električnu energiju, kao i svojom trajnošću pri izlaganju istom, ne mogu se još uspoređivati s anorganskom tehnologijom, no to područje se trenutno vrlo brzo razvija. [5,27,28] Tankoslojni tranzistori (OTFT - *organic thin-film transistor*) neće zamijeniti silicij u računalnim procesorima, no dovoljno su brzi za primjenu u OLED-ekranima i jednokratnim RFID (*radio-frequency identification*) oznakama - što je uloga za koju su privlačni i cijenom. [29,30]

Jedan od bitnijih razloga za upotrebu organskih elektroničkih elemenata je relativna jednostavnost njihove proizvodnje i, posljedično, njihova niža cijena. Dva glavna načina stvaranja organskog filma su *naparavanjem* i *nanošenjem otopine*. [31] *Vakuumsko naparavanje* je uobičajen način pripreme elektroda i filmova od molekularnih materijala. Podloga za film se postavlja iznad zagrijanog spremnika organskog materijala (tzv. '*bottom-up*' postav). [31] Varijacija tehnike zamjenjuje vakuum u komori za naparavanje inertnim plinom, poput dušika ili argona, koji



Slika 1.7: Radne funkcije obično korištenih elektroda i energije HOMO i LUMO nivoa više organskih materijala. Preuzeto iz [32].

grijanjem uzrokuje evaporaciju organskog materijala iz spremnika (*vapour phase deposition*). [31] Proces je tada ravnotežan, i nanoseni materijal ravnomjernije raspodjeljen. Kod *pripreme iz otopine* se, jednom od nekoliko metoda, na podlogu nanese tanak sloj otopine organskog materijala koja se potom osuši. Ovaj način pripreme koristi se gotovo isključivo za stvaranje polimernih filmova, koji se ne mogu neparavati. Molekularni organski materijali su, nasuprot, vrlo slabo topivi. [31] Tanak sloj otopine se nanosi rotacijskim oblaganjem (*spin-coating*), pomoću rezača (*director-blade*), ili *inkjet*-tiskanjem. [31] Mana korištenja otopine je teškoća izrade višeslojnih filmova. Pri nanošenju novog sloja otapalo može otopiti prethodni, te pomiješati dva materijala, stvarajući miješani (*blend*) sloj. Topivo također može neželjeno kemijski reagirati s prethodnim slojem. Stoga se polimerni materijali obično dizajniraju da budu višenamjenski, npr. da istodobno služe kao transportni i emisivni sloj. [31]

Kontaktne slojevi (elektrode) se biraju tako da im je Fermijev nivo (tj. radna funkcija) što bliže energiji HOMO-a šupljinskog transportnog sloja, odnosno LUMO-

a elektronskog transportnog sloja. Razlika energija predstavlja injektivnu barijeru koju odgovarajući nosioci naboja trebaju prevladati. Kao šupljinska elektroda (anoda), koristi se gotovo univerzalno ITO¹⁰. Kratica označava mješavinu indijevog i kositrovog oksida (In_2O_3 i SnO_2), obično u težinskom umjeru 9 : 1. Vrlina ITO-a je njegova prozirnost na optičkim frekvencijama, zbog čega služi kao izlazna elektroda za svjetlost u OLED-ima. Kao elektronska elektroda (katoda) obično se naparuje jedan iz metala: Ag, Al, Au, Mg, Ca. Da bi se olakšala injekcija, često se koriste tanki međuslojevi, čiji energijski nivoi služe kao međustepenice između Fermijevog nivoa elektrode i HOMO/LUMO nivoa u transportnom materijalu. Za injekciju šupljina koristi se CuPc, ZnPc ili mješavina PEDOT:PSS kao međusloj. [32] Za injekciju elektrona često se koristi aluminijska elektroda presvučena slojem litij-fluorida (LiF). [33] Litijeva sol se nanosi u vrlo malim količinama, često i ne prekrivši cijelu elektrodu. Njen utjecaj je stoga kemijski: ne formira međusloj, već utječe na gustoću stanja pri površini aluminijske elektrode. Interakcija transportnog materijala i površine elektrode može imati utjecaja na injekcijsku kvalitetu elektrode zbog formiranja površinskih dipola ili zbog kemijske reakcije. [32] Hrapavost elektrode, pogotovo kad je elektroda naparena *na* neuređeni organski materijal, uzrokuje filamentizaciju injekcijske struje, što utječe na trajnost uređaja. [34–36] Spomenimo da zbog male gustoće nosioca u organskom materijalu, i njihove lokaliziranosti, jednom injektirani naboj mora dodatno prevladati i vlastiti zrcalni potencijal. Zbog te činjenice, kao i zbog utjecaja energijskog nereda, injekcijske karakteristike (ovisnost struje injektiranog naboja o polju na elektrodi) su nelinearne i, u pravilu, vrlo strme.

Filmovi za karakterizaciju

Uređaj najjednostavnijeg dizajna, jednoslojni organski film s prikladnim elektrodama, služi kao osnovni ‘mjerni uređaj’ za transportna svojstva organskog materijala. Obično se uparuju *stacionarna* mjerenja (napon-struja karakteristika) s *tranzijentnim* mjerenjima. Potonja uključuju mjerenje strujnog odziva pri uključivanju napona (DITS - *dark injection transient spectroscopy*), [37] vremena proleta fotoinduciranih nosioca (TOF - *time-of-flight*) i, odnedavna, struje pražnjenja uređaja od fotoinduciranih nosioca pri linearno rastućem naponu (CELIV - *charge extraction by linearly increasing voltage* [38, 39]).¹¹ Kombinacija više mjernih

¹⁰ITO: eng. *indium tin oxide*, odnosno oksid indija i kositra.

¹¹CELIV je poprilično nova metoda koja se još rijetko koristi, pa je neću detaljno opisivati. Zainteresirani mogu pogledati referencu [38].

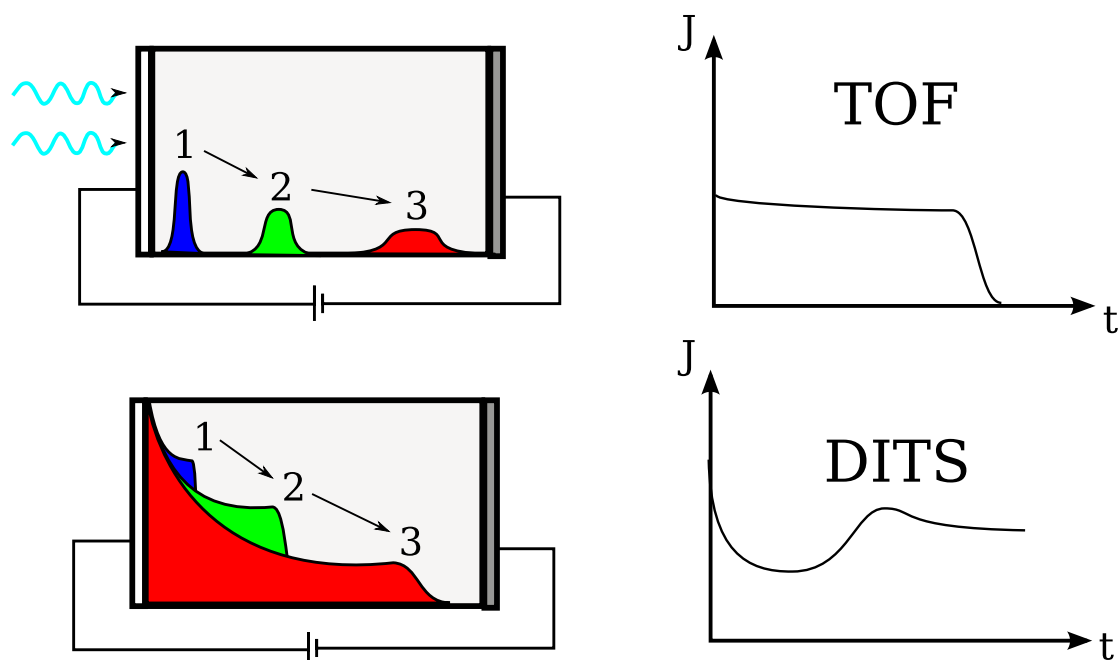
metoda, na filmovima različitih debljina, dopušta da se rezultati jednoznačnije interpretiraju, budući da sporedni faktori imaju različiti utjecaj na pojedine mjerne metode.

Za mjerenje vremena proleta fotoinduciranih nosioca (TOF), pri izradi uređaja se biraju elektrode s visokim injektivnim barijerama, jer je cilj spriječiti prijenos nosioca naboja s elektroda u materijal. U istu svrhu se, po potrebi, nanosi tanki izolacijski sloj između organskog filma, čija se transportna svojstva mjere, i pojedine elektrode. Ideja je svjetlosnim pulsom pobuditi nosioce u ograničenom sloju organskog filma, u blizini jedne od elektroda. Za preciznost mjerenja je bitno da početna širina fotoinduciranog paketa bude mala u usporedbi s punom debljinom filma. Pod utjecajem električnog polja, nastalog primjenom napona na elektrodama, stvoreni elektroni i šupljine će se razdvojiti, i jedna vrst nosioca će kao (idealno uzak) paket naboja proći kroz cijelu debljinu organskog filma i završiti na suprotnoj elektrodi (slika 1.8). Pomjeranje nabijenog paketa kroz dubinu filma uzrokuje preraspodjelu naboja na elektrodama kroz vanjski krug. Tranzijent struje u vanjskom krugu bi, u idealiziranom slučaju, pokazivao postojanu jačinu struje na vremenima kraćim od vremena proleta nosioca, $t_{TOF} = L/\mu F$, gdje je L debljina filma, F primijenjeno polje, a μ mobilnost putujućih nosioca.¹² Nakon vremena t_{TOF} struja bi, idealno, brzo ugasla. Zbog konačne dubine absorpcije svjetlosti, debljine filmova na kojima se mobilnost može mjeriti TOF metodom su u mikrometarskom području. Učinak koji može utjecati na preciznost mjerenja, i uopće interpretaciju tranzijentnog signala, je rasap putujućeg paketa uslijed difuzije i uhvata nosioca u zamke. [40, 41] Ovaj problem je prisutan u svim tranzijentnim tehnikama.

Kod mjerenja tamnog injekcijskog tranzijenta (DITS), elektrode se biraju tako da jedna od njih može dobro injektirati nosioce u materijal kada je polje u uređaju odgovarajuće usmjereno,¹³ dok druga elektroda pri istom polju ne ostvaruje zamjetnu injekciju suprotnih nosioca. Nakon uključivanja napona ('step' signal), uređaj će se napuniti nabojem injektiranim iz omskog kontakta (slika 1.8), dok se ne uspostavi stacionarni tok struje u režimu ograničenom prostornim nabojem (SCLC - *space-charge limited current*). Teorijski proračun [37] pokazuje da će, u razdoblju prije nego 'fronta' ulaznog naboja dosegne suprotnu elektrodu, doći do prepunjavanja uređaja nabojem. Taj višak naboja napušta uređaj prilikom absorpcije nabojne 'fronte' na izlaznoj elektrodi. U tranzijentnom

¹²Koncentracija fotoinduciranih nosioca je dovoljno mala da oni ne perturbiraju osjetno raspodjelu električnog polja unutar filma.

¹³Kaže se tada da je elektroda, ili 'kontakt', *omska*.



Slika 1.8: Shema mjerenja mobilnosti TOF metodom (gore) i DITS metodom (dolje). Lijevo je prikazana evolucija dubinskog profila koncentracije nosioca (šupljina), u tri sukcesivna vremena, 1, 2 i 3. Desno je prikazana tranzijentna struja u vanjskom krugu, u slučaju kada je transport nedisperzivan.

signalu, prolazak fronte se očituje prolaznim strujnim maksimumom u trenutku $t_{DITS} = 0.787 \cdot t_{TOF} = 0.787 \cdot L/\mu F$. [37] Tranzijentno vrijeme t_{DITS} je kraće od vremena proleta t_{TOF} zbog toga što injektirani naboj djelomično zasjenjuje električno polje u uređaju. Pad potencijala se pretežito ostvaruje u području filma u koji naboj još nije stigao, pa je polje koje nosioci ‘na fronti’ osjećaju veće od srednjeg polja, F . Budući da DITS metoda nema ograničenja vezanih za absorpciju svjetla (kao u TOF-u), elektrode ne moraju biti prozirne, a organski film može biti tanji nego u TOF postavu. Ipak, ograničenja vezana uz rasap fronte uslijed difuzije ostaju, i u praksi se tranzijentni strujni maksimum teško može opaziti u filmovima tanjim od 100 nm.¹⁴

Opisan je način na koji se tranzijentne metode, TOF i DITS, koriste za mjerenje mobilnosti jedne vrste nosioca u nekom organskom materijalu. Strujni tok je u, za tu svrhu dizajniranim, uređajima *monopolaran* - dakle, struju vodi pretežno jedna vrst nosioca. No te tranzijentne metode (zajedno s drugima, npr. s mjerenjem

¹⁴Jednostavan, ali okviran, kriterij na minimalnu debljinu filma kod koje dolazi do pretjeranih difuzijskih efekata u TOF ili DITS metodi, možemo postaviti tako da povežemo karakteristično tranzijentno vrijeme $t \sim L/\mu F$, s vremenom u kojem se će lokalizirani paket naboja uslijed difuzije poprimiti širinu $L \sim \sqrt{Dt}$: $L_{min} = D/\mu F$. Difuzijski parametar D u neravnotežnim uvjetima ($F \gg$) može biti znatno veći od Einsteinove vrijednosti $D_{Ein} = T\mu$. [42]

tranzijentne fotoemisije) koriste se i za karakterizaciju složenijih uređaja (dioda, itd.). Za interpretaciju tranzijentnog odziva u takvim složenijim slučajevima koriste se numeričke simulacije.

Organske svjetleće diode (OLED-i)

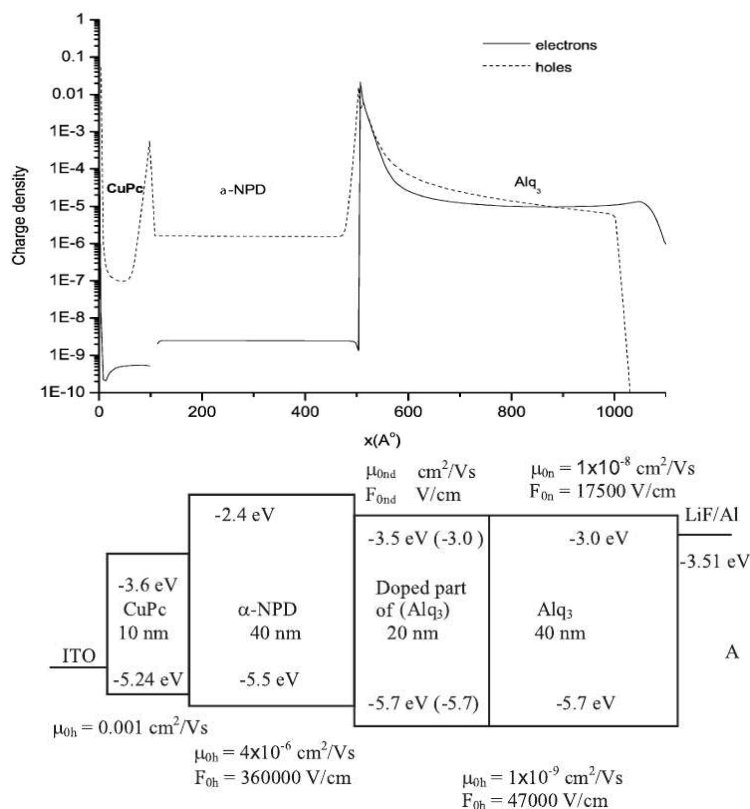
Za maksimalnu učinkovitost¹⁵ organskih svjetlećih dioda, potrebno je imati: (I) balansiranu injekciju šupljina i elektrona sa suprotnih elektroda, (II) veliku vjerojatnost uhvata šupljine i elektrona, tako da se većina injektiranih elektrona i šupljina rekombinira u ekscitone, te (III) veliku vjerojatnost radijativne relaksacije ekscitona. Balansirana injekcija zahtjeva dobar izbor elektroda i transportnih materijala u koji će se injektirati elektroni i šupljine. Veća vjerojatnost uhvata može se postići zaustavljanjem, i stoga povećanjem koncentracije, jednog od nosioca u sloju pogodnom za emisiju svjetlosti. Alternativno, moguće je povećati udarni presjek za rekombinacijski proces.

Već sprega prva dva uvjeta pokazuje da će se učinkovita svjetleća dioda teško moći napraviti deponiranjem samo jednog sloja organskog materijala, koji bi onda morao služiti i kao ambipolarni prijenosnik (dakle, i elektrona i šupljina), te kao emisivni sloj. Stoga se proizvode višeslojni filmovi. Najjednostavnija kombinacija je dvoslojni film sastavljen od elektronski vodljivog sloja (ETL - ‘*electron transporting layer*’) i šupljinski vodljivog sloja (HTL - ‘*hole transporting layer*’).¹⁶ Često jedan od njih služi i kao emisijski sloj, ali samo stvaranje ekscitona je u praksi ograničeno na usko područje uz granicu dva materijala. Razlike energija HOMO, odnosno LUMO, nivoa u dva različita materijala, šupljinama, odnosno elektronima, predstavljaju energijsku barijeru koju trebaju savladati da bi se nastavili kretati pod utjecajem vanjskog polja. Na granici ETL i HTL sloja stoga dolazi do ‘zastoja’ i posljedičnog povećanja koncentracije oba nosioca u graničnom sloju (slika 1.9), što rezultira većom vjerojatnošću uhvata i većom učinkovitošću uređaja. Ograničenje kretanja nosioca naboja na dvodimenzionalnu granicu između slojeva uzrokuje i povećanje udarnog presjeka za stvaranje ekscitona, što će biti jedna od tema ovog rada (vidi poglavlje 3). Prisutnost energijske barijere ustabiljuje eks-cipleksna stanja, tako da i njihova direktna deekscitacija utječe na učinkovitost uređaja (o tome će također biti više riječi u poglavlju 3).

Česte su i troslojne diode, s posebnim emisivnim slojem između ETL i HTL

¹⁵Navedeni uvjeti odnose se na postizanje maksimuma tzv. *kvantne* učinkovitosti, tj. broja emitiranih fotona po injektiranom elektronu. Kvantna učinkovitost ne mora slijediti *energijsku* učinkovitost, koja se mjeri u lumenima po watu.

¹⁶Dioda koju su kreirali van Slyke i Tang [24] je bila upravo ovog tipa.



Slika 1.9: Dolje: Energijski dijagram jednog, ni po čemu iznimnog, dvoslojnog OLED-a. [43] Gore: Stacionarna gustoća elektrona i šupljina, izražena kao broj nosioca po molekuli, pri radu tog uređaja na 20 V, dobivena MOLED simulacijom. [44]

sloja. Emisivni sloj se dodaje zbog želje za specifičnim spektrom izlaznog zračenja, odnosno zbog želje da dioda svijetli traženom bojom. Ovisno o energijskim barijerama na granicama slojeva, glavina rekombinacije može se odvijati u unutrašnjosti emisivnog sloja, ili biti koncentrirana uz jedno od graničnih područja. U potonjem slučaju, prethodni zaključci vezani uz dvoslojne diode ostaju jednako primjenjivi.

Treći uvjet, da se stvoreni ekscitoni radijativno deekscitiraju, može se zadovoljiti korištenjem fosforescentnih primjesa ili čak cijelog fosforescentnog sloja. Naime, tripletni ekscitoni, koji zbog elementarne statistike čine 3/4 svih stvorenih ekscitona (mjereni udjeli ukazuju na zastupljenost između 75% i 80% [45–47]), ne mogu se radijativno relaksirati bez jakog spin-putanja vezanja. Dodavanjem odgovarajućih fosforescentnih tvari, poput Ir(ppy)₃ [48] ili PtOEP, [45, 49] može se uhvatiti i izsvjetliti dio difuzirajućih tripleta.¹⁷

¹⁷O ekscitonskoj dinamici (difuziji) biti će više riječi u odjeljku 1.3.

1.2. ELEKTRONI U AMORFNOM ORGANSKOM MATERIJALU

Drugi način da se bolje izvijetle ekscitoni je ‘pametnim’ dizajnom uređaja. Kako je debljina OLED-a između elektroda, oko 100 nm, istog reda veličine kao i valna duljina emitirane svjetlosti, do izražaja dolaze mikrošupljinski (*microcavity*) učinci. [50–53] Namještanjem dubine na kojoj se stvaraju ekscitoni na dubinu na kojoj je maksimum stojnog elektromagnetskog moda (neke frekvencije), povećava se vjerojatnost radijativne relaksacije, tj. dolazi do *rezonantne* spontane emisije. Ta je vjerojatnost različito modificirana na različitim frekvencijama, pa se na taj način mijenja i spektar, dakle boja, izračene svjetlosti. Mikrošupljinski učinak se može iskoristiti i za lasiranje, [54–56] no većina organskih lasera¹⁸ ipak koristi valovodnu geometriju. [57,58]

Za razumijevanje funkcioniranja jednog višeslojnog OLED-a, potrebno je tako uzeti u obzir, razvezati i povezati, brojne isprepletene dijelove priče: dinamiku injekcije, transporta i rekombinacije elektrona i šupljina, dinamiku difuzije i relaksacije ekscitona i ekscipleksa, te na kraju još i fotonske učinke.¹⁹ Stoga se pri dizajnu uređaja, kao i pri interpretaciji izmjerenih rezultata (spektara, strujno-naponskih karakteristika, itd.) koriste simulacije uređaja. Jedna od njih, ograničena isključivo na promatranje dinamike naboja, je MOLED. [43,44] O njemu će kasnije biti još riječi.

1.2 Elektroni u amorfnom organskom materijalu

Naboji u amorfnom organskom materijalu se uslijed nereda i polarizacije medija lokaliziraju na pojedinim konjugiranim sistemima. Odlike nereda (distribucija lokaliziranih elektronskih nivoa po energiji, njihov prostorni raspored i preklapanje) određivati će transportna svojstva nosioca naboja. Polarizacija medija također ima bitnu ulogu jer interakcija elektrona s molekulskim vibracijskim stupnjevima slobode utječe na vjerojatnost prijelaza (tuneliranja) s jednog stanja (pozicije) na drugo. Svrha ovog odjeljka je dati teorijsku podlogu izrazima za vjerojatnost preskoka u vremenu između stanja, koji će se kasnije koristiti, te dati fizikalnu pozadinu raznih modela energijskog nereda.

¹⁸Svi dosad proizvedeni organski laseri koriste optičku pumpu za rad. Elektroluminescentno lasiranje je jedan od nedosegnutih gralova organskog inženjeringa.

¹⁹Nisu svi dijelovi ipak jednako značajni. Gdje su naboji je najbitnije znati. Mikrošupljinski utjecaj je obično najmanje važan.

1.2.1 Lokalizacija naboja i vjerojatnost preskoka

Postavimo li lokalizirani naboj u polarizabilni medij, u kojem nema slobodnih naboja, on će uzrokovati polarizaciju medija u svojoj okolini. Stvaranje polarizacije, odnosno relaksacija medija, vodi na sniženje ukupne energije sustava. Jednostavna ocjena te *energije vezanja* naboja i polarizacije može se dobiti izračunom ukupne energije električnog polja, u sredstvu i u vakuumu. Uzmimo da je naboj raspodjeljen na sferi radijusa a . Ako je medij izotropan, i njegov odgovor na električno polje linearan, možemo ga opisati skalarnom permitivnošću $\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0$. Električno polje izvan sfere biti će radijalno usmjereno, s iznosom $E(r) = q_e / (4\pi\varepsilon r^2)$. Ukupna energija električnog polja je integral gustoće elektrostatske energije, $\frac{\varepsilon_0}{2} E^2(r)$, po prostoru van sfere s nabojem. Razlika u iznosu elektrostatske energije u mediju i u vakuumu, dakle, u prostorima s permitivnostima $\varepsilon_r \varepsilon_0$ i ε_0 , odgovara polarizacijskoj energiji, odnosno sniženju ukupne energije uslijed relaksacije medija,

$$E_b(a) = \left(\frac{q_e^2}{4\pi\varepsilon_0} \right) \left(\frac{1}{2\varepsilon_r^2 a} \right). \quad (1.2)$$

U organskim poluvodičima, relativna permitivnost medija je $\varepsilon_r \approx 3$. Uvrstimo li u formulu tipični polumjer manje organske molekule $a = 0.3$ nm, dobiti ćemo energiju vezanja od 0.27 eV. Za polumjer od $a = 1$ nm, koji je primjereniji kakvom polimernom segmentu, energija vezanja je 0.08 eV. Ovakav jednostavni proračun može poslužiti za ocjenu *reda veličine* polarizacijske energije vezanja, ali zanemaruje energiju vezanu za relaksaciju molekule na kojoj se naboj nalazi, a koja će kod jako vezanog polarona biti podjednako velika. Također, relaksacija te molekule, i okolnih, može se sastojati pretežno od promjene kvadrupolnih i viših momenata, koji nisu optički aktivni,²⁰ tj. ne utječu na iznos vektora polarizacije.

Ideju o mogućem samozatočenju naboja u vlastitom polarizacijskom potencijalu prvotno je iznio Landau 1933. [59] Teorija polarona u kristalnoj rešetci razvijana je postepeno, polazeći od dva granična opisa i pristupa: ‘velikog’ i ‘malog’ polarona. U oba pristupa postulira se interakcijski hamiltonijan koji linearno veže operatore elektronskog polja s operatorima stvaranja i poništavanja optičkih fonona. Dijagonalizacija daje hamiltonijan u operatorima renormaliziranog, polaronskog polja. Renormalizacija proizvodi novi član u hamiltonijanu - energiju vezanja polarona, te mijenja disperziju originalne elektronske vrpce, koja je sada sužena. Elektroni će tako, u pravilnoj kristalnoj rešetci, ostati delokalizirani, ali

²⁰Već ramanski.

1.2. ELEKTRONI U AMORFNOM ORGANSKOM MATERIJALU

će ih sada u stopu, koherentno, slijediti deformacija lokalne kristalne strukture. Kaže se da je elektron ‘odjeven’ fononskim ili polarizacijskim oblakom. Smanjena širina polaronske vrpce znači veću efektivnu masu polarona u usporedbi s ‘golim’ elektronom. Također znači i veću osjetljivost na nered - varijacije u energijama elektronskih stanja na pojedinim molekulama lakše će ‘razbiti’ vrpcu i lokalizirati naboje. [60]

Spomenuti granični pristupi, ‘*velikog*’ i ‘*malog*’ polarona, vezani su uz pretpostavku o prostornoj skali deformacije rešetke. U granici ‘*velikog*’ polarona uzima se da se deformacija prostire preko dimenzija mnogo većih od konstante rešetke, što će biti slučaj ako je vezanje elektrona s optičkim fononima slabo. U Frölichovom modelu, [60] polazeći od te pretpostavke, disperzija renormaliziranih, polaronskih, operatora dobiva se običnim računom smetnje - razvojem po interakcijskom potencijalu. Velika prostorna dimenzija polarona znači da su samo fononi velike valne duljine zbiljski uključeni u renormalizaciju. Energija vezanja Frölichovog polarona je $E_b = (q_e^2/\varepsilon) \sqrt{m_e \omega_0/2}$, gdje je ω_0 osnovna frekvencija ($k = 0$) optičkih fonona. [60]

U granici u kojoj je vezanje jako, fononi svih valnih duljina biti će uključeni u formaciju polarona i njegove rezultirajuće dimenzije biti će *male* - reda konstante rešetke. [60] U toj granici primjenjuje se Holsteinov model. [61, 62] U modelu, elektron se direktno veže (s parametrom vezanja γ) s lokalnom deformacijom na istom mjestu u rešetci. Elektroni se tretiraju u aproksimaciji jake veze, obično uzimajući u obzir samo prijeklopni integral među prvim susjedima. U energiji vezanja, u ovom modelu, uključene su frekvencije, ω_q , optičkih modova svih valnih vektora inverzne rešetke: [60]

$$E_b = \frac{\gamma^2}{2N} \sum_q \frac{1}{\omega_q^2}. \quad (1.3)$$

Elektronska disperzija je, u nultoj aproksimaciji, značajno sužena: [60]

$$\tilde{J} = J \exp(-2E_b/\omega_0). \quad (1.4)$$

Padne li širina renormalizirane polaronske vrpce ispod varijacije energija pojedinih LUMO/HOMO stanja uslijed nereda u materijalu,²¹ polarizacija medija će lokalizirati nosioce naboja na pojedinim molekulama. Pomicanje naboja je tada moguće tuneliranjem, uz pokriće energijske razlike među nivoima razmjennom

²¹Koja je u organskim filmovima u rasponu 0.05 eV - 0.015 eV.

energije s fononskim stupnjevima slobode. Kretanje naboja kroz takav neuređeni medij odvija se uz pomoć stalne komunikacije s toplinskim spremnikom (fononskim plinom), što znači da je stohastičko i nekoherentno.²² Veličina koja postaje relevantna za opis elektronskog transporta u tom slučaju je vjerojatnost preskoka, $P_{i \rightarrow j}$, između dva lokalizirana stanja, i i j , u jedinici vremena. Njen iznos će određivati, uz prijeklopni integral, J_{ij} , i razlika u energijama LUMO/HOMO nivoa ta dva stanja, E_i i E_j :

$$P_{i \rightarrow j} = \frac{J_{ij}^2}{\hbar} f(E_j - E_i). \quad (1.5)$$

Ovisnost o energiji pritom mora zadovoljavati princip mikroravnoteže,

$$\frac{P_{i \rightarrow j}}{P_{j \rightarrow i}} = \frac{f(E_j - E_i)}{f(E_i - E_j)} = \exp\left(-\frac{E_j - E_i}{T}\right). \quad (1.6)$$

Dva se različita izraza za vjerojatnost preskoka koriste u modeliranju elektronskog transporta u organicima. Češće zastupljen, pogotovo u ranijim radovima, je *Miller-Abrahamsov*, tzv. *adijabatski*, zakon skakanja. Miller i Abrahams su originalno [63] izračunali vjerojatnost preskoka među dubokim zamkama (dopandima) u anorganskom poluvodiču, pri niskim temperaturama. Izvod u potpunosti zanemaruje polarizacijske efekte i pretpostavlja da se skok odvija uz absorpciju ili emisiju jednog fonona.²³ Vjerojatnost absorpcije je tada određena Boltzmannovim faktorom, u koji ulazi razlika energija. Emisija je pak spontana, pa tako neovisna o energijskoj razlici. Vjerojatnost preskoka ima slijedeći oblik:

$$P_{i \rightarrow j} = \frac{\omega'}{2\pi} \exp\left(-\frac{\Delta_{ij} + |\Delta_{ij}|}{2T}\right) = \frac{\omega'}{2\pi} \times \begin{cases} \exp(-\Delta_{ij}/T) & , \Delta_{ij} > 0 \\ 1 & , \Delta_{ij} < 0, \end{cases} \quad (1.7)$$

gdje je $\Delta_{ij} = E_j - E_i$ energijska razlika, a $\omega' \propto J_{ij}^2$ osnovna učestalost preskoka. Sličan izraz može se dobiti i u Holsteinovom modelu za niske temperature. [64]

Drugi izraz, koji je primjereniji organskim poluvodičkim materijalima pri sobnoj temperaturi, je tzv. *anti-adijabatski*, ili *dijabatski*, izraz za skok malog polarona, koji se još naziva *Marcusovim* ili *Eminovim* zakonom skakanja, ili ponekad jednostavno *zakonom skakanja malog polarona*.²⁴ Izraz polazi od pretpostavke da je temperatura dovoljno visoka, i da elektron cijelo vrijeme emitira i apsorbira

²²Odnosno, faza elektronske valne funkcije se prilikom svakog skoka mijenja na nepredvidiv način.

²³Fononska disperzija je, uzima se, dovoljno široka da pokriva sve energijske razlike među nivoima.

²⁴Postoji i adijabatska granica za skokove malih polarona, vidi jed. (1.10).

1.2. ELEKTRONI U AMORFNOM ORGANSKOM MATERIJALU

fonone, kojih je mnogo. Izmjena velikog broja fonona drugim jezikom znači da sistem ispituje mnoge konfiguracije polarizacijskog oblaka oko elektrona, pa njegova energija fluktuirá. Skok tuneliranjem se može dogoditi kada se ostvari *ambivalentna* konfiguracija, kod koje je energijski svejedno nalazio se elektron na mjestu (u stanju) i ili j . Račun aktivacijske energije, potrebne za ostvarivanje ambivalentne konfiguracije, daje drugačiju ovisnost vjerojatnosti preskoka o energijskoj razlici, Δ_{ij} , koja u eksponent ulazi linearno, s faktorom $\frac{1}{2}$, ali i kvadratno:

$$P_{i \rightarrow j} = \frac{J_{ij}^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{2E_b T}} \exp\left(-\frac{1}{T} \left(\frac{E_b}{2} + \frac{\Delta_{ij}}{2} + \frac{\Delta_{ij}^2}{8E_b}\right)\right). \quad (1.8)$$

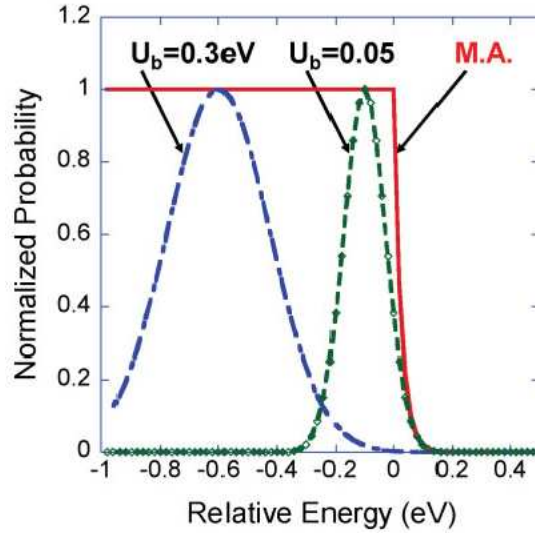
Vjerojatnost skoka na stanje niže energije će rasti s razlikom u energijama, ali do određene granice: pri razlici energija od $\Delta_{ij} = -2E_b$, vjerojatnost skoka doseže maksimum, i nakon toga, za negativnije Δ_{ij} , se smanjuje. To se naziva Marcusovim invertiranim režimom ili predjelom. Za *vrlo* jako vezanje polarona, izraz (1.8) se može aproksimirati tzv. *simetričnim* zakonom skakanja, u kojem zadržavamo samo linearni član u eksponentu,

$$P_{i \rightarrow j} = \frac{\omega'}{2\pi} \exp\left(-\frac{\Delta_{ij}}{2T}\right). \quad (1.9)$$

Usporedba Miller-Abrahamsove i malopolaronske vjerojatnosti preskoka u ovisnosti o energijskoj razlici prikazana je na slici 1.10

Izraz (1.8) se ponekad naziva Eminovim ili Marcusovim. Emin je napravio *temeljiti* izračun i analizu vjerojatnosti skoka u sklopu Holsteinovog modela.²⁵ [64, 66] Marcusovo područje interesa nisu bili polaroni u čvrstom materijalu, nego kemijski procesi u otopinama. On je računao [67] brzinu spore varijante redoks procesa u otopinama, kod koje ne dolazi do jake interakcije dvije kemijske vrste, već se transfer naboja odvija preko prijeklopa neperturbiranih elektronskih valnih funkcija dva iona kada se oni približe. Marcus je uočio bitnu ulogu koju u tom procesu ima polarno otapalo. Predstavivši varijacije u rasporedu molekula otapala kroz termalne fluktuacije klasičnog polarizacijskog polja, dobio je izraz s aktivacijskom energijom koja ima i , neočekivani, invertirani režim. Potraga za direktnom eksperimentalnom potvrdom invertiranog režima u kemijskim reakcijama tek je nedavno uspješno završena, [68] a Marcus je za svoje predviđanje dobio Nobelovu nagradu iz kemije. Činjenica da se izraz za vjerojatnost preskoka malog polarona može dobiti i bez pretpostavke o kristalnom uređenju medija pokazuje njegovu

²⁵Iako je i sam Holstein već prije dobio rezultat za dijabatski režim



Slika 1.10: Normalizirane vjerojatnosti preskoka, za Miller-Abrahamsov izraz, (1.7), i za polaronski, (1.8), u ovisnosti o razlici energija stanja, Δ_{ij} . Polaron-ska vjerojatnost, koja je profilom gausijan, prikazana je za dvije energije vezanja, U_b . Preuzeto iz reference [65].

općenitost. Izraz je, dakle, primjenjiv i u amorfnim molekularnim materijalima, naravno u području valjanosti za koje je namjenjen.²⁶

Emin, koji je detaljno, u poluklasičnoj granici, računao vjerojatnost skoka u Holsteinovom modelu, nalazi dva temperaturna režima. [64] Pri visokim temperaturama, elektron izmjenjuje mnogobrojne fonone s toplinskim spremnikom, pa imamo prethodno opisani, dijabatski slučaj i izraz (1.8) je valjan. Pri niskim temperaturama, izmjena minimalnog broja fonona dominantan je proces. U tom, *adijabatskom*, režimu, elektron će apsorbirati ili emitirati onoliko fonona koliko je potrebno da bi se zadovoljilo očuvanje energije. Drugim jezikom, fonona nema dovoljno da bi ‘kuhali’ polarizacijski oblak i deformacija medija je fiksna. Tuneliranje elektrona biti će istodobno tuneliranje cijelog polarona, pa umjesto ‘golog’ prijeklopnog integrala, imati ćemo renormalizirani izraz (1.4). Apsorbicija kojeg god broja fonona rezultirati će Boltzmannovim faktorom s razlikom energija, Δ_{ij} , dok će emisija biti spontana. Izraz za vjerojatnost skoka, koji dobija Emin, vrlo je složen, i, što se da naslutiti iz prethodne argumentacije, vrlo sličan Miller-Abrahamsovom izrazu (1.7), [64]

$$P_{i \rightarrow j} = 2\pi\omega_0 \left(J'_{ij} \exp(-E'_b) \right)^2 \exp\left(-\frac{\Delta_{ij} + |\Delta_{ij}|}{2T}\right) \frac{(2E'_b)^{\Delta'_{ij}}}{\Delta'_{ij}!} g(\Delta'_{ij}), \quad (1.10)$$

²⁶Dakle, kod temperatura visokih u odnosu na kvantiziranost molekularnih vibracija.

1.2. ELEKTRONI U AMORFNOM ORGANSKOM MATERIJALU

gdje su crtkani parametri J'_{ij} , E'_b i Δ'_{ij} skalirani s $\hbar\omega_0$, a $g(\Delta'_{ij})$ je vrlo složen bezdimenzijski izraz s iznosom reda jedinice. U uređenim sistemima, kod kojih nered nastupa *dinamički*, uslijed termalnih fluktuacija, na niskim temperaturama ne mora doći do rastvaranja vrpce delokaliziranih stanja, pa transport ne mora biti dominiran skočnim izrazom (1.10).

Kako to da se u radovima, koji modeliraju elektronski transport u organicima, sučelice pojavljuju dva suprotna izraza za vjerojatnost preskoka: Miller-Abrahamsov, jed. (1.7), koji posve zanemaruje polaronске učinke, i Eminov, jed. (1.8), koji pretpostavlja izraženo vezanje polarona? Razlog ćemo vidjeti ako sagledamo povijesni razvoj tog područja, no, u jednostavnim crtama, svodi se na to da je nemoguće odvojeno promatrati utjecaj izraza za vjerojatnost skoka i utjecaj raspodjele stanja po energijama, na rezultirajuću mobilnost nosioca. Stoga će pregled spoznaja o energijskom neredu istodobno biti i pregled transportnih modela.

1.2.2 Energijski nered i mobilnost

Generalni je koncenzus u području da u *amorfnim* organicima ne postoji vrpca delokaliziranih stanja, niti vrpčasti transport u bilo kojem temperaturnom ili koncentracijskom režimu. [65] Lokalizacija, potpomognuta ili ne polaronskim učincima, rezultat je nereda u materijalu, koji mijenja energije HOMO/LUMO nivoa na pojedinim molekulama/segmentima. Andersonov kriterij za lokalizaciju uslijed nereda je da varijacije u lokalnom pomaku energijskih nivoa dosežu redom veličine širinu vrpce, odnosno prijeklopni integral među molekulama. [69] U molekularnim materijalima to nije teško postići, pogotovo ako su amorfni. Kakva je raspodjela energija pojedinih HOMO i LUMO nivoa? Možemo očekivati da su raspršene oko neperturbirane energije tog nivoa, i njihova raspodjela se obično opisuje normalnom distribucijom,

$$\rho(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_E^2}} \exp\left(-\frac{E^2}{2\sigma_E^2}\right). \quad (1.11)$$

Parametar s kojim se raspodjela karakterizira, njena je širina oko srednje vrijednosti, odnosno standardna devijacija, σ_E . Vrijednost tog parametra ne može se jednostavno dobiti eksperimentom. Fotoemisijske metode, UPS i IPES (ultraljubičasta i inverzna fotoemisijska spektroskopija), mogu ocijeniti položaje HOMO i LUMO stanja u odnosu na vakuumski nivo, ali su nedovoljno precizne da razluče njihovu devijaciju. [70] Određena ocjena može se dobiti iz mjerenja fotoluminescencije. Spektar ekscitona ima zvonoliku distribuciju, širine reda $\sim 0.06\text{eV}$. [71] No ta vrijednost se ne može direktno preslikati u varijaciju u lokalnoj razlici LUMO i

HOMO nivoa. Za početak, eksciton ima vlastitu polarizacijsku energiju vezanja, analogno polaronu, koja može lokalno varirati. Ekscitoni također imaju određeno vrijeme poluživota, tokom kojeg mogu skokovito difundirati, odnosno potražiti minimume u vlastitom energijskom neredu.²⁷ Konačno, lokalni pomaci u energijama HOMO i LUMO nivoa su vjerojatno međusobno korelirani.

Zaključci o svojstvima raspodjele elektronskih stanja po energijama mogu se dobiti na osnovi transportnih mjerenja, tj. na osnovi ovisnosti elektronske i šupljinske mobilnosti o upravljivim parametrima. No ovdje se pojavljuje problem uvjerljive interpretacije rezultata, primarno vezan uz objašnjenje Pool-Frenkelove ovisnosti mobilnosti o električnom polju,²⁸ jed. (1.1), koja se u eksperimentima često pojavljuje u širokom rasponu jakosti polja. Originalno, Pool-Frenkelova ovisnost vezana je za sustave u kojima su prisutne nabijene zamke, čiji potencijali tvore široke jame za nosioce naboja. Potencijalna energija naboja u zamci ide s $1/r$, gdje je r udaljenost od (središta) zamke. [72] Zatočeni naboj može pobjeći ako savlada elektrostatski potencijal, a uključivanjem polja snizuje se barijera koju mora savladati da bi se oslobodio sužanjstva. Jednostavan račun daje udaljenost na kojoj je maksimum ukupnog potencijala, $r_0 = \sqrt{q_e/4\pi\epsilon F}$, i sniženje barijere na tom mjestu, $\Delta E = 2\sqrt{q_e^3 F/4\pi\epsilon}$. Ako je termalna emisija iz zamki najsporiji korak u vođenju, sniženje barijere pojaviti će se kao aktivacijska energija u izrazu za mobilnost,

$$\mu \sim \exp\left(-\frac{E_0 - \Delta E}{T}\right) \sim \exp\left(\sqrt{\frac{F}{F_0}}\right). \quad (1.12)$$

U izrazu (1.12) se pojavljuje karakteristično polje, $F_0 = \pi\epsilon T^2/q_e^3$. Na sobnoj temperaturi, s $\epsilon_r \approx 3$, karakteristično polje je oko 3.3 kV/cm. Karakteristična polja u organicima su desetinama i stotinama puta veća, tj. ovisnost o polju je mnogo slabije izražena, što ukazuje da nabijene zamke nisu mehanizam odgovoran za Pool-Frenkelovu ovisnost mobilnosti u organicima. Također, nema kemijskih razloga da nabijene zamke budu općenito prisutne u organskom materijalu.

Modeli s nekoreliranim neredom

Uzimajući u obzir izraženost polaronskih učinaka, opaženih prije u organskim kristalima, logično je bilo pokušati predstaviti vođenje u amorfnim filmovima kroz skakanje malih polarona među molekulama s energijama nivoa nasumično

²⁷Više o ekscitonskoj dinamici u odjeljku 1.3.

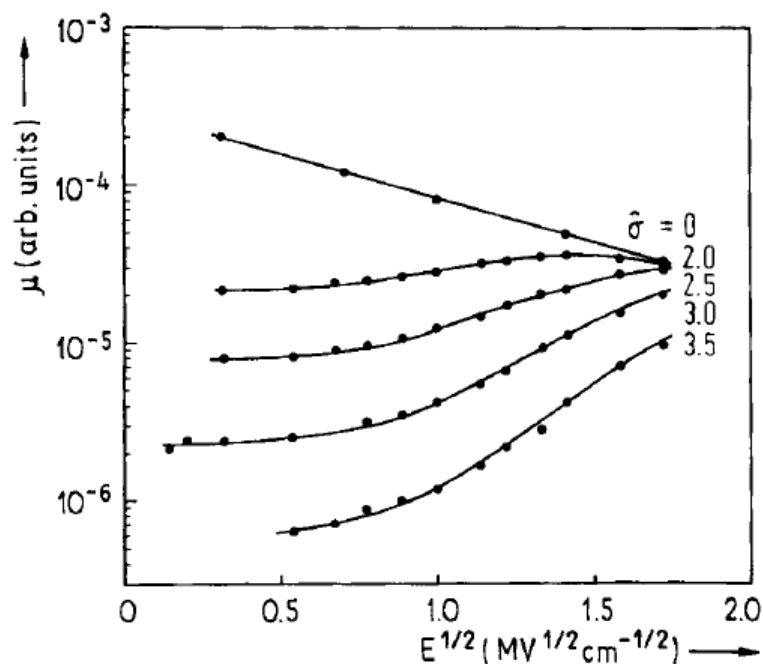
²⁸Aktivacijska temperaturna ovisnost mobilnosti ne predstavlja probleme modelima koji mahom kao polazište uzimaju toplinski aktivirane skokove u neuređenom mediju.

1.2. ELEKTRONI U AMORFNOM ORGANSKOM MATERIJALU

izabranim iz normalne raspodjele. Prilagođavanjem mobilnosti dobivenih simulacijom na eksperimentalne vrijednosti, Parris, Kenkre i Dunlap reproduciraju Pool-Frenkelovu ovisnost u umjerenom rasponu polja, ali uz pretpostavku velikog prijeklopnog integrala, $J \sim 0.2$ eV, i vrlo jakog nereda, $\sigma_E \sim 0.35$ eV, te potpuno nerealne energije vezanja polarona, $E_b \sim 2$ eV. [73, 74] Visoka energija vezanja potrebna je da bi se izbjegla pojava invertiranog Marcusovog režima - smanjivanja vjerojatnosti skokova na stanja mnogo niža u energiji - koja se očituje *padom* predviđene mobilnosti kod jakih polja. Relativno uspješnim, i stoga jako popularnim, se iskazao Bässlerov model, tzv. *gaussian disorder model* (GDM), u kojem su potpuno zanemareni polarizacijski učinci. [71, 75] Model pretpostavlja Miller-Abrahamsov izraz za vjerojatnost skoka, (1.7), s efektivnom osnovnom frekvencijom ω' koja služi za prilagodbu apsolutnom iznosu mobilnosti.²⁹ Za jakosti nereda, σ_E , od 0.06 – 0.15 eV, model uspješno replicira Pool-Frenkelovu ovisnost, no također samo u ograničenom rasponu polja, ne uspijevajući pratiti izraz (1.1) na slabim poljima (slika 1.11). Za niže vrijednosti σ_E , kao i za jača polja, mobilnost se invertira, tj. počinje padati s rastom jakosti polja. Razlog je u zasićenju vjerojatnosti skoka ‘nizbrdo u energiji’, koja ne ovisi o razlici energija, pa jača polja ne rezultiraju bržim elektronima. To opadanje mobilnosti na jakim poljima ne predstavlja problem, jer se može odgoditi pojačanjem energijskog nereda, a prilagodbom dobivene vrijednosti σ_E odgovaraju predviđanjima za dipolni nered (vidi str. 27). [76] No predviđena mobilnost na slabim poljima doseže graničnu, ravnotežnu vrijednost prebrzo, i repliciranje eksperimentalno opažene Pool-Frenkelove ovisnosti na slabim poljima nije moguće u sklopu *nekoreliranog* modela gausijanskog nereda.

Na pitanje koliki je σ_E , odgovor se može dati i teorijski, ako krenemo gledati koji je dominantni mehanizam kojim se nered u materijalu odražava u neredu u energijama stanja. Prvotni mehanizam koji je predložio Bässler, bio je polarizacijski, tzv. van-der-Waalsov, nered. [71] Do nereda u energiji vezanja polarona na različitim mjestima dolazilo bi uslijed različitog susjedstva, odnosno različitih udaljenosti, položaja i orijentacija obližnjih molekula. Polazeći od pretpostavke da je širina emisijskog spektra ekscitona uzrokovana istim razlozima, dakle, da potječe od lokalne varijacije u relaksaciji polarizabilnog medija oko električnog *dipola*, umjesto *monopola*, možemo numeričkim izračunom, za nekoliko realizacija

²⁹Frekvencija ω' je očito proporcionalna kvadratu prijeklopnog integrala, J , i ekstrakcija mikroskopskih parametara iz prilagodbom dobivene vrijednosti ω' bi trebala biti moguća. To unutar GDM modela *nije* rađeno, pa je i direktna usporedba valjanosti GDM modela s polaronskim bila nemoguća.



Slika 1.11: Mobilnosti u ovisnosti o polju, dobivene Monte-Carlo simulacijom transporta u energijskom neredu bez prostornih korelacija, korištenjem Miller-Abrahamsove vjerojatnosti preskoka. Prikazane su ovisnosti za nekoliko jakosti nereda σ_E izraženih u jedinicama temperature, $\hat{\sigma} \equiv \sigma_E/T$. [71]

strukturnog nereda, naći koliko se razlikuju varijacije u energijama vezanja ekscitona i polarona. Bäessler dobija da je polaronski ‘spektar’ otprilike dvostruko širi od ekscitonskog, što implicira varijaciju u energijama polaronskih stanja od $\sigma_{vdW} \sim 0.1$ eV.³⁰ [71]

Dipoli, korelacije, Pool i Frenkel

Alternativni mehanizam koji se ubrzo pokazao daleko značajnijim je nered u orijentacijama molekularnih dipola. Mnoge od organskih poluvodičkih molekula, poput egzemplarnog Alq₃, imaju izražen električni dipolni moment. Nosioi naboja će u blizini takve molekule osjećati dipolno električno polje, i njihova energija biti će promijenjena za vrijednost dipolnog potencijala, čija jakost trne s kvadratom udaljenosti. Dakle, efektivna eneregija HOMO i LUMO nivoa neke od molekula biti će pomaknuta za iznos elektrostatskog potencijala u sredstvu. Ukupni elektrostatski potencijal biti će superpozicija dipolnih potencijala pojedinih molekula. Nered u njihovim orijentacijama odraziti će se u prostornoj varijaciji ukupnog po-

³⁰Također implicira prosječnu energiju vezanja polarona od 0.4 eV, [71] što automatski čini pretpostavku o adijabatskim skokovima kontrafaktualnom.

1.2. ELEKTRONI U AMORFNOM ORGANSKOM MATERIJALU

tencijala. Rađeni su numerički i analitički izračuni potencijala uzrokovanog nasumično orijentiranim dipolima pričvršćenim na pravilnu, kubičnu rešetku.³¹ [76–78] Ovisno o koncentraciji dipola, odnosno čvorišta rešetke na kojima se nalaze dipoli, raspodjela energijskih pomaka očitanih na čvorištima će se mijenjati, od lorencijana pri niskim koncentracijama do gausijana pri visokim. [77] U polarnim materijalima koncentracija dipola je visoka. Standardna devijacija energija, σ_{dip} , uzrokovana potencijalom nasumično orijentiranih dipola koncentracije c i dipolnog momenta p , na rešetci konstante a dana je s [77]

$$\sigma_{dip} = 2.35 \frac{q_e p c^{1/2}}{\epsilon a^2}. \quad (1.13)$$

Usporedba σ_E dobivenih prilagodbom na mjerenu mobilnost u GDM modelu, s iznosima molekularnih dipolnih momenata odgovarajućih materijala pokazala je da je dipolni nered zaslužan *barem* za polovicu ukupne varijacije u energijama: doprinos van-der-Waalsovog mehanizma procijenjen je na $\sigma_{vdW} \approx 0.055$ eV, uz pretpostavku nezavisnog utjecaja dva mehanizma, $\sigma_E^2 = \sigma_{vdW}^2 + \sigma_{dip}^2$.³² [76]

Potencijal dobiven superpozicijom doprinosa bližih i daljih susjeda, po svojoj prirodi će biti prostorno koreliran. Nije teško vidjeti da će, ukoliko su pojedinačni potencijali konačnog dosega, i korelacija u njihovom zbroju dosezati do iste udaljenosti. U slučaju dipolnog nereda³³ korelacija će biti dugodosežna, i opadati će obrnuto proporcionalno udaljenosti na većim udaljenostima, [78]

$$C_{EE}(r) \equiv \langle E_{i+r} E_i \rangle_i \approx 0.74 \sigma_E^2 (a/r). \quad (1.14)$$

Prisutnost prostornih korelacija znatno utječe na mobilnost naboja. Zašto je tomu tako, možemo vidjeti ako razmotrimo što nam raspodjela stanja po energijama jest, i što *nije*. Govoreći o energijskom neredu koristim izraz ‘raspodjela stanja po energijama’ umjesto uobičajenog termina ‘gustoća stanja’. Razlog je oprez zbog slike koju uobičajeni termin sa sobom nosi kroz svoju upotrebu u izračunu transportnih svojstava metala i kristalnih anorganskih poluvodiča, a koja se potkrada

³¹S pravilnom, kubičnom rešetkom ćemo se još susretati. Dok se gleda energijski nered, poželjno je ne usložnjavati situaciju razmatrajući još i nered u pozicijama molekula. Potonji će se pokazati od manjeg utjecaja na transport naboja (vidi odjeljak 2.1.2), pa se pravilna ‘kristalna’ rešetka koristi kao prihvatljivo pojednostavljenje i pri simulacijama transporta.

³²Poklapanje s eksperimentom koje se dobija uzimanjem u obzir utjecaja prostornih korelacija u energijama, kvadrupolnih doprinosa, itd. ukazuje da utjecaj polarizacijskog nereda mora biti još manji.

³³Termin dipolni nered će nam označavati i nered u orijentacijama dipola, kao i nered u rezultirajućim energijama elektronskih nivoa.

i u nekim analitičkim procjenama mobilnosti u organicima. Kada su stanja delokalizirana, prijelaz između bilo koja dva stanja moguće je ostvariti absorpcijom optičkog fonona odgovarajućeg valnog vektora. Elektronu koji se nalazi u nekom stanju, podjednako su dostupna sva ostala stanja. U metalu je, tako, dovoljno znati kakva je gustoća stanja u blizini Fermijevog nivoa. Ali prijeklop valnih funkcija lokaliziranih stanja eksponencijalno brzo trne s udaljenošću.³⁴ Elektronu je tada dostupna za prijelaz tek šačica - koordinacijski broj - najbližih stanja, lokaliziranih na susjednim molekulama, dok mu ostatak materijala nije direktno dostupan. Stoga umjesto početne raspodjele svih stanja po energijama, raspodjela stanja koja elektronu predstavljaju realne opcije za skok, statistički je vrlo slab uzorak. Zbog prostornih korelacija u energijama stanja, ovaj uzorak je i *nereprezentativan* za ukupnu raspodjelu po energijama. Možda je bolje reći: ukupna raspodjela stanja nereprezentativna je za ikoji uzorak, tj. susjedstvo ikojeg stanja. Zbog toga korelacije u neredu imaju veliki utjecaj na transportna svojstva. Vjerojatnost da potencijal na udaljenosti r bude jednak E , ako je u ishodištu jednak E_0 , dana je s [78]

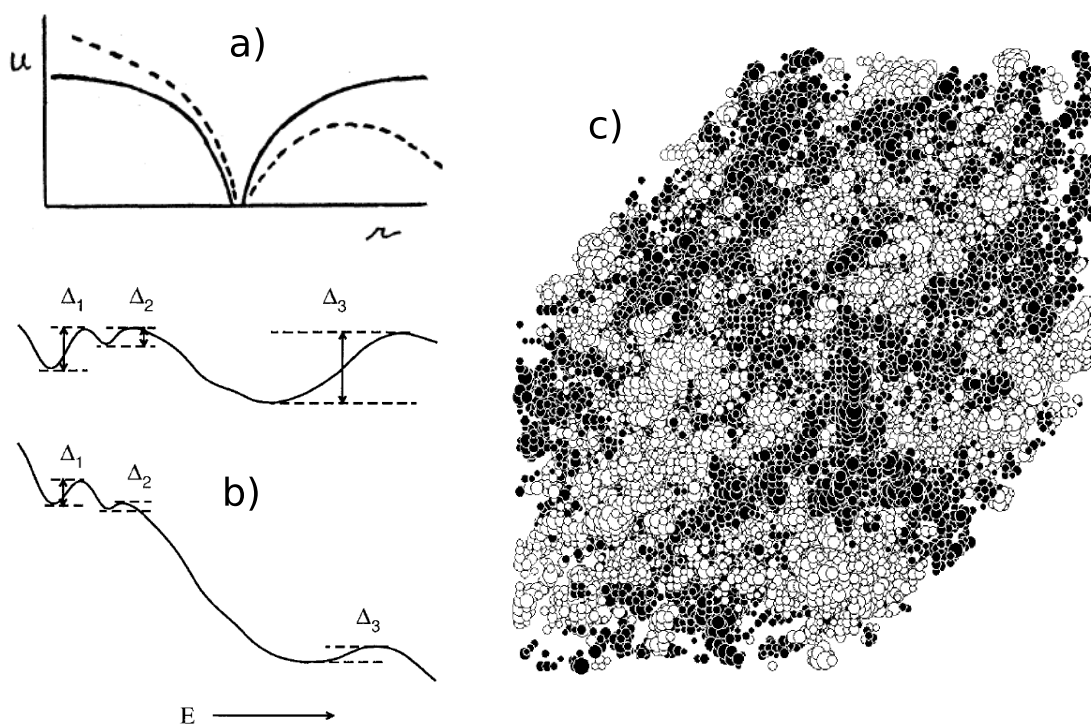
$$P(E|E_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2(r)}} \exp\left(-\frac{1}{2\sigma^2(r)}\left(E - E_0 \frac{C_{EE}(r)}{\sigma_E^2}\right)^2\right), \quad (1.15)$$

gdje je $\sigma^2(r) \equiv \sigma_E^2 - C_{EE}^2(r)/\sigma_E^2$.

Prostorno korelirani nered tvori karakterističan energijski reljef za putujućí naboj, sa širokim ‘dolinama’ i ‘brdima’ (Slika 1.12). Kada je korelacija dugodosežna, što je slučaj kod dipolnog nereda, dublje doline, ili jame, će istodobno biti i šire. Kod korelacije ograničenog dosega, kakvu može uzrokovati polarizacijski nered, postojati će gornja granica na širinu jama. Kako korelacija u energijama utječe na mobilnost, testirali su Monte-Carlo simulacijama Garstein i Conwell, unutar modela s Miller-Abrahamsovom vjerojatnošću preskoka (slika 1.13). [79] S uključivanjem korelacije, i povećanjem njenog dosega, do pojave zasićenja i pada mobilnosti s jačanjem polja dolazi ranije nego je slučaj u nekoreliranom neredu. Uzrok je smanjenje efektivnog nereda koji elektron vidi u svom susjedstvu, pa se mobilnost ponaša kao da je nered manji. Važnija se kvalitativna promjena događa na *slabim* poljima: s povećanjem dosega korelacija, domena Pool-Frenkelove ovisnosti se širi na slabija polja. Kod dipolnog nereda, s dugodosežnim korelacijama, Pool-Frenkelovo ponašanje se može vidjeti i kod proizvoljno slabih polja. Prostorne korelacije u neredu se tako pokazuju *ključnim* za objašnjenje opaženog

³⁴Procjene karakteristične lokalizacijske duljine u organicima su reda Angstrema

1.2. ELEKTRONI U AMORFNOM ORGANSKOM MATERIJALU

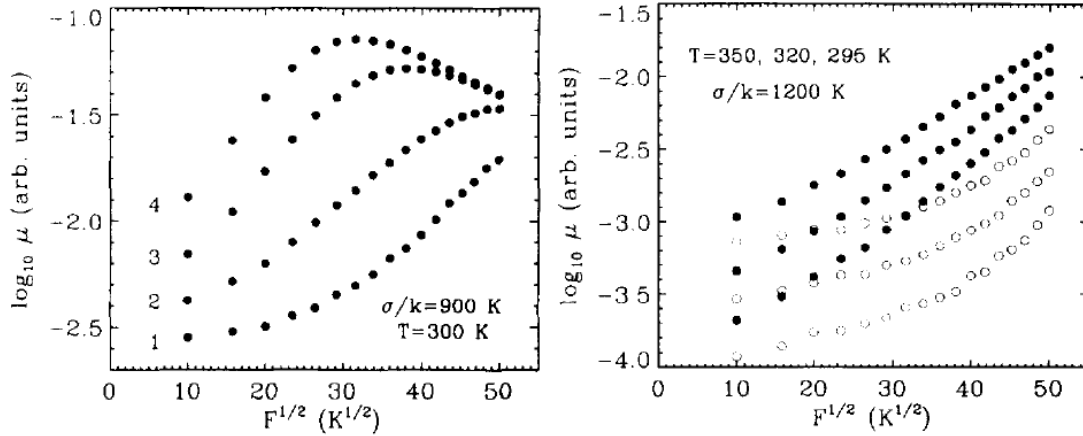


Slika 1.12: (a): Skica originalnog objašnjenja Pool-Frenkelove ovisnosti u sistemima s kulonskim potencijalima - zamkama. [72] (b): Smanjivanje barijera u neredu s dugodosežnim korelacijama ovisi o širini jama, a stoga i o dubini. [15] (c): Energijski reljef uzrokovan nasumično orijentiranim dipolima. Crne i bijele sfere predstavljaju mjesta s pozitivnim i negativnim energijama u odnosu na medijan, pri čemu im radijus odgovara asolutnom iznosu energije. Male sfere su uklonjene radi jasnoće. [9]

raspona Pool-Frenkelove ovisnosti mobilnosti o polju. Modeli koji ih uključuju nazivaju se grupno *correlated disorder models* (CDM).³⁵

S uzimanjem korelacija u energijama u obzir, vindikaciju doživljavaju mali polaroni, i dijabatski izraz za vjerojatnost preskoka, (1.8). [11] Naime, kombinacija Miller-Abrahamsovog izraza i korelacija u neredu vodi na potrebu da pretpostavimo znatno jači nered, odnosno veći σ_E , kako bismo izbjegli zasićenje i pad mobilnosti na umjereno jakim poljima, jer korelacije smanjuju 'efektivnu' jakost nereda. No, manji, lokalno vidljivi, efektivni nered znači i da su 'padine' niz koje se elektron spušta manje strme. Stoga vjerojatnost preskoka *malih polarona* ulazi *kasnije* u invertirani režim s jačanjem polja, nego je slučaj u nekoreliranom neredu. Rezultat je da, uz realističan izbor parametara koji određuju vjerojatnost pre-

³⁵Ponegdje se umjesto CDM koristi kratica EGDM, sa značenjem: *extended Gaussian disorder model*.

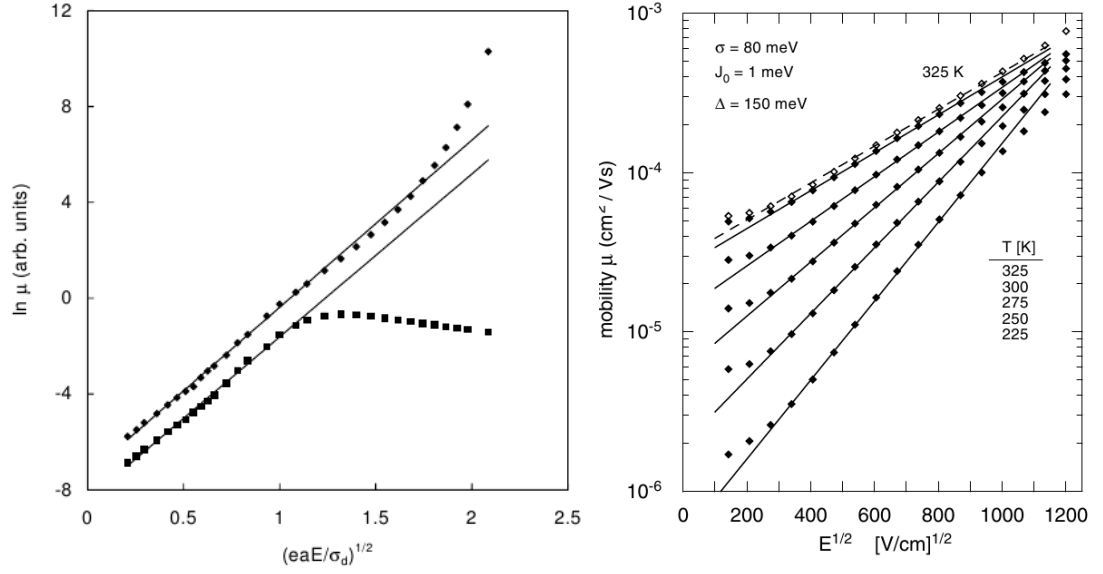


Slika 1.13: Mobilnosti, u ovisnosti o polju, dobivene Monte-Carlo simulacijom transporta u energijskom neredu s prostornim korelacijama, korištenjem Miller-Abrahamsove vjerojatnosti preskoka. Lijevo: Mobilnost u nekoreliranom neredu (niz 1), i neredima s konačnom duljinom korelacija, $L_c = a, 2a, 3a$ (nizovi 2 do 4). Desno: mobilnosti u dipolnom neredu (pune točke) i nekoreliranom neredu (prazne točke), za tri vrijednosti temperature. [79]

skoka i jakost nereda, raspon valjanosti Pool-Frenkelove ovisnosti biva većim koristimo li dijabatski izraz za vjerojatnost preskoka, umjesto Miller-Abrahamsovog izraza. [11] Energija vezanja polarona, primjerice, ostaje u očekivanom području, $E_b \sim 0.05 - 0.5$ eV, bez da uzrokuje ulaženje u invertirani režim na poljima slabijim od 2 MV/cm² (slika 1.14). Polaronski transport tako dobija svoju potvrdu. [11]

Analitičko objašnjenje za pojavu Pool-Frenkelove ovisnosti mobilnosti o polju u dipolnom neredu dali su Parris, Dunlap i Kenkre. [15] Korelacije koje trnu s $1/r$ nude pojednostavljenu sliku u kojoj energijski reljef sačinjava mnoštvo jama različitih dubina i širina, pri čemu su dublje u pravilu i šire. Pretpostavka je da elektron provodi većinu vremena u jamama, u kojima se ima vremena termalizirati. Vjerojatnost da se nađe na rubu jame tada će uključivati njenu dubinu, Δ , kroz Boltzmannov faktor, $\exp(-\Delta/T)$. Dubina jame, Δ , i njena širina, r , su u toj slici povezani izrazom za korelaciju: $\Delta^2(r) = \sigma_E^2 (1 - a/r)$. Analogno originalnom Pool-Frenkelovom modelu s nabijenim zamkama (vidi str. 24), polje će sniziti barijeru, a $1/r$ ovisnost korelacija će se, poput $1/r$ ovisnosti monopolnog potencijala, odraziti kroz faktor $\exp(\sqrt{F/F_0})$ u izrazu za mobilnost. Parris, Dunlap i Kenkre uzimaju da je mobilnost određena zamkama kritične širine, u kojima elektron, u totalu, najdulje boravi. To neće biti najdublje zamke, jer ih je u gausovoj distribuciji malo, i jer ih, zbog njihove velike širine, polje vrlo efikasno neutralizira. Vrijeme provedeno u zamkama širine r , biti će umnožak njihove zastupljenosti,

1.2. ELEKTRONI U AMORFNOM ORGANSKOM MATERIJALU



Slika 1.14: Mobilnosti u ovisnosti o polju, za transport malih polarona u dipolnom neredu. Lijevo: Usporedba Miller-Abrahamsove mobilnosti (rombovi) i simetričnog izraza, (1.9), (kvadrati), za dipolni nered s $\sigma_E = 5.1T$. Polje je izraženo skalirano s jakošću nereda, $q_e a F / \sigma_E$. Miller-Abrahamsova mobilnost pokazuje zasićenje i pad kad pad napona na međumolekularnoj udaljenosti dostigne varijaciju energijskog nereda, što se kod danog σ_E događa na poljima od 1 – 2 MV/cm^2 . [14] Desno: Pool-Frenkelova ovisnost za nekoliko temperatura (vrijednosti ostalih parametara su: $\sigma_E = 0.08 \text{ eV}$, $J_0 = 0.001 \text{ eV}$ i $E_b = 0.15 \text{ eV}$). [11]

$g(r)$, koja je normalna distribucija s renormaliziranom varijacijom, i prosječnog vremena provedenog u pojedinoj, $\tau \sim \exp(-(\Delta(r) - q_e F r)/T)$. Maksimizacija tog umnoška daje kritičnu širinu zamki, [15]

$$r_c = a \frac{\sigma_E}{\sqrt{2q_e F a T}}. \quad (1.16)$$

Polje se, kao i u Frenkelovom izvodu, str. 24, pojavljuje u nazivniku, ispod korijena. Kad izvrijednimo vrijeme provedeno u kritičnim zamkama izrazom za kritičnu širinu, (1.16), dobijamo Pool-Frenkelovu mobilnost s karakterističnim poljem

$$F_0 = \frac{T^3}{\sigma_E^2 q_e a}. \quad (1.17)$$

Kod korelacija *konačnog* dosega, kritična širina ne može prijeći određenu granicu. Za slaba polja, kritična širina će saturirati, pa vrijeme provedeno u zamkama i mobilnost više neće pokazivati Pool-Frenkelovu ovisnost.

Nisu sve poluvodičke molekule polarne. Objašnjenje Pool-Frenkelove mobil-

nosti traži postojanje nekog alternativnog mehanizma koji rezultira prostorno koreliranim neredom. U nekim slučajevima polarne atomske grupe jesu prisutne unutar molekule, ali zbog međusobnog suprotnog usmjerenja, ne stvaraju zamjetan ukupni dipolni moment. U takvom scenariju, kvadrupolni moment će biti izražen, i imati utjecaj na okolne naboje. [9, 80] U analogiji s računima za dipolni nered, mogu se iznaći karakteristična svojstva kvadrupolnog nereda. Kvadrupolni potencijal opada s kubom udaljenosti, a prostorna korelacija potencijala, koji je superpozicija nasumično usmjerenih kvadrupolnih momenata, također. [80]

Za polimere, koji su u pravilu nepolarni, predložen je drugačiji mehanizam. U tzv. Los Alamos modelu za PPV porodicu polimera, torzija benzenovih prstenova oko veze koja ih spaja mijenja energiju prisutnog elektrona/šupljine. [10, 81] Energija se mijenja jer konjugacija π -veza preferira planarnu konfiguraciju atoma. Odstupanje atoma od ravnine će se najviše odraziti upravo na delokalizirane π elektrone i šupljine. U ovom modelu, termalne fluktuacije u torzionom kutu između pojedinih prstenova stvaraju prostornu varijaciju HOMO/LUMO energija, koju, s obzirom na pokretljivost nosioca naboja, možemo promatrati kao statičan energijski nered. Model predviđa prostornu korelaciju elektronskih energija, jer susjedni zakretni kutevi u odnosu na ravnotežni položaj korelirani. Korelacije u energijama imaju Yukawin oblik, [10, 81]

$$C_{EE}(r) = \nu T \frac{e^{-r/r_0}}{r}, \quad (1.18)$$

gdje je $\nu \sim 3 \text{ \AA eV}$, a r_0 velik u usporedbi s razmakom između susjednih lokaliziranih stanja. Energijske skale su dobivene računom elektronske strukture jednostavnijih ioniziranih molekula s dva i tri spojena benzenova prstena.

Kvadrupolni i torzioni nered nemaju istu ovisnost korelacija o udaljenosti kao dipolni nered, pa se mogu očekivati devijacije od Pool-Frenkelove ovisnosti. Raspon polja na kojima se mobilnost može aproksimirati Pool-Frenkelovim izrazom, uži je nego kod dipolnog nereda. [9] Predviđanje je konzistentno s mjerenim mobilnostima u nepolarnim materijalima, u kojima je raspon valjanosti Pool-Frenkelovog izraza nešto umjereniji.

Repovi raspodjele i pokušaji s eksponencijalnim profilom

Modeli koji pretpostavljaju normalnu raspodjelu stanja u energijama nisu jedini koji su se pojavili kao pokušaji objašnjenja transportnih pojava. U početku je bilo i interpretacija koje su pretpostavljale eksponencijalnu distribuciju lokaliziranih

1.2. ELEKTRONI U AMORFNOM ORGANSKOM MATERIJALU

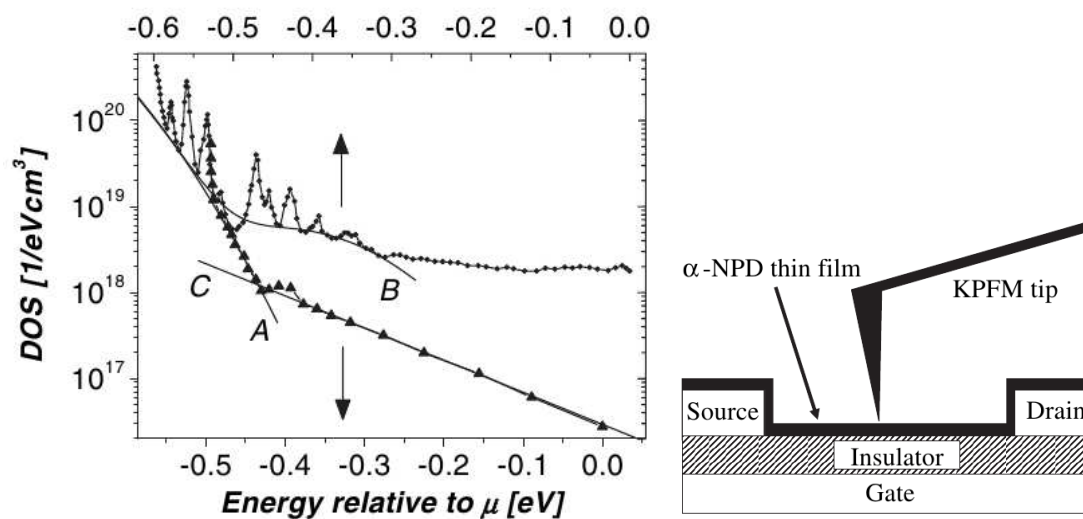
stanja - zamki, ispod 'ruba mobilnosti' vodljive vrpce (tzv. Urbachov rep), što je model kojim se opisuje vođenje u anorganskim, *kovalentnim*, amorfnim materijalima, poput hidrogeniziranog silicija. Vođenje se onda odvija ili u skočnom režimu preko različitih udaljenosti (VRH - *variable range hopping* model), ili u režimu zarobljavanja i oslobađanja iz zamki (MTR - *multiple trap and release* model). Strujno-naponske karakteristike u Alq₃ [82] i PPV filmovima, [83] zajedno s frekventno ovisnom impedancijom u potonjim, sugerirali su eksponencijalnu raspodjelu zamki $\rho(E) \sim \exp(-E/E_T)$, s karakterističnom energijom $E_T \sim 0.15$ eV. Ipak, temperaturno ovisni E_T u PPV-u upućuje na to da prava distribucija nije eksponencijalna, već ju samo oponaša, s varijabilnim E_T , koji ovisi o predjelu distribucije u kojem se elektroni pretežno nalaze. Gausijan može oponašati eksponencijalnu raspodjelu na taj način. Teorijska usporedba vođenja u jednoj i drugoj raspodjeli pokazuje da, iako eksponencijalna distribucija može dati bolju prilagodbu za pojedinu vrstu mjerenja, kada se analiziraju rezultati više različitih eksperimentalnih tehnika, konzistentnu sliku daje normalna raspodjela. [84]

Problem s modelom eksponencijalnog repa je i u nalaženju mehanizma koji bi uzrokovao takvu raspodjelu po energijama u amorfnom molekularnom ili polimernom materijalu. Eksponencijalna distribucija zamki u *kovalentnim* amorfnim materijalima nastaje zbog nemogućnosti sparivanja svih valentnih elektrona kovalentnim vezama kod amorfnog rasporeda atoma, što stvara tzv. 'klateće veze' (*dangling bonds*), te zbog frustracije - potrebe za rastezanjem - pojedinih veza. [85] No nema razloga očekivati pojavu nesparenih elektrona u molekularnom ili polimernom materijalu, ako nije kemijski dopiran. Alternativno objašnjenje, primjenjivo u kristalnim, [86] ali i amorfnim materijalima, [87] kao uzrok predlaže međudjelovanje fonona s rubnim stanjima u vrpci, koje rezultira lokalnom varijacijom položaja ruba vrpce, s eksponencijalnom distribucijom. Taj model također implicite pretpostavlja postojanje delokalizirane vrpce, no analogni učinak bi možda mogao uzrokovati polarizacijski, van-der-Waalsov, nered. [82]

Činjenica da modeli koji pretpostavljaju normalnu distribuciju po energijama dobro objašnjavaju DC³⁶ vođenje, ne znači da je raspodjela zbilja strogo gausijanska. Specifično, repovi raspodjele mogu imati različitu, pa i eksponencijalnu ovisnost, a da time ne 'remete' ovisnost mobilnosti o polju i drugim veličinama, dokle god ne predstavljaju dominantnu prepreku vođenju.³⁷ Prisutnost 'proširenog repa' zamki uzrokovala bi zarobljavanje dijela naboja, s proporcionalnim smanjenjem ukupne struje i mobilnosti. Neka tranzijentna mjerenja, uglavnom u

³⁶Eng. *direct current*, odnosno istosmjerna struja ili vođenje.

³⁷Već su to jame velike, kritične širine - vidi str. 30.



Slika 1.15: Rep raspodjele stanja u energijama, u tankoslojnom tranzistoru s filmom čistog α -NPD (trokuti), i dopiranog s F_4 -TCNQ (točke), mjerene Kelvinovom probom (desno). [90] Vrhovi u dopiranom uzorku su vjerojatno nivoi primjesa. Rep u čistom uzorku ima eksponencijalni profil.

polimerima, [19, 88, 89] pokazuju znatno odstupanje DC struje, ograničene prostornim nabojem, od predviđanja na osnovi tranzijentne mobilnosti,³⁸ no to *nije* općeniti slučaj. Mjerenje gustoće zaposjednutih stanja u α -NPD tankoslojnom tranzistoru pomoću Kelvinove probe (*Kelvin probe force microscopy*) pokazuje da njihova raspodjela na dubokim energijama prelazi iz aproksimativno normalne distribucije, sa $\sigma_E = 0.10$ eV, u eksponencijalnu, s karakterističnom energijom $E_T = 0.12$ eV, pri čemu je ukupna koncentracija stanja u eksponencijalnom dijelu raspodjele $3 \cdot 10^{-6}$ po molekuli (slika 1.15). [90] No, u tranzistorskoj geometriji gustoća stanja se mjeri direktno uz granicu s izolatorom, na dverima, pa je upitno u kojoj mjeri je ona intrinzična za materijal, a u kojoj predstavlja površinska stanja. Nedavno je pokazano da takva raspodjela stanja, koja je superpozicija normalne i eksponencijalne raspodjele, može, u okvirima modela uhvata i bijega (*trap-and-release model*), objasniti strujno naponske karakteristike u filmovima PF-baziranog kopolimera. [91] Omjer koncentracije stanja u normalnom i u eksponencijalnom dijelu raspodjele, dobivenih prilagodbom, na taj model, je 1000:1, dok je širina normalne raspodjele $\sigma_E = 0.07$ eV, a karakteristična energija eksponencijalne raspodjele $E_T = 0.18$ eV. [91] Pitanje oblika *repa* raspodjele stanja po energijama, koje ćemo dotaći u poglavlju 5, zasada još ostaje otvoreno.

³⁸Tojest, mobilnosti dobivene iz mjerenja vremena proleta u TOF eksperimentu, ili vremena strujnog maksimuma u DITS postavu.

Sažetak

Rezimirajmo. Elektronska stanja koja sudjeluju u vođenju su lokalizirana na pojedinim molekulama ili konjugiranim segmentima polimera, i polaronske su prirode. Za nered u energijama tih stanja odgovorni mogu biti različiti mehanizmi u različitim materijalima. Većina opisanih mehanizama uzrokuje nered koji je prostorno koreliran. Koreliranost energija stanja, u sprezi s dijabatskim (malopolaronskim) režimom skočnog vođenja, objašnjava pojavu Pool-Frenkelove ovisnosti elektronske mobilnosti o polju u širokom rasponu jakosti polja. Rezultirajuća raspodjela stanja po energijama je, kod svih predloženih mehanizama uzročnika nereda, gausijanskog profila. Drugačija funkcijska ovisnost u repovima raspodjele pojavljuje se kao objašnjenje pojedinih eksperimentalnih rezultata. Eksponencijalna ovisnost u repu raspodjele ne mora 'kvariti' Pool-Frenkelovu ovisnost mobilnosti o polju, ukoliko je koncentracija repnih stanja dovoljno niska. Njihov utjecaj odrazio bi se tada, kroz zarobljavanje nosioca, u smanjenju apsolutnog iznosa mobilnosti.

1.3 Elektronska pobuđenja

Da bi se elektron i šupljina rekombinirali, i odaslali foton, potrebno je da im se, u nekom području prostora, valne funkcije preklapaju. Budući da su naboji lokalizirani, uvjet se svodi na to da budu blizu jedno drugomu. Kako se elektron i šupljina privlače, a nema izraženog zasjenjenja u materijalu, oni prije poništenja mogu formirati privremeno vezano stanje. Emisija fotona i iz energijski nižih vezanih stanja dovoljno je spora, da takva stanja mogu pokazati bogat spektar pojava, i biti temom zasebnih istraživanja. Ovaj odjeljak sadrži kratki pregled osobina vezanih stanja.

Ekscitonima, u organskom materijalu, nazivamo najniža vezana stanja elektrona i šupljine, kod kojih se oba naboja nalaze na istoj molekuli, odnosno konjugiranom polimernom segmentu. [1,4] Takav molekularni, tzv. Frenkelov eksciton, zapravo predstavlja pobuđeno stanje molekule, u kojoj se jedan od valentnih elektronskih parova razdvojio: jedan elektron je ostao u HOMO orbitali, drugi se uspeo na LUMO poziciju. Ova promjena se odražava na prostornoj raspodjeli naboja u molekuli, i na njevoj geometriji, koja se samosuglasno prilagođava novonastaloj raspodjeli naboja. Relaksacija u geometriji pobuđene molekule i njenih susjeda vodi na sniženje ukupne energije, za iznos koji predstavlja energiju vezanja ekscitona. [92]

Energija vezanja ekscitona je energija potrebna da se elektron i šupljina rastave na veliku udaljenost. Klasično gledano, radi se o elektrostatskoj energiji elektrona i šupljine koji se nalaze na istoj molekuli, umanjenoj za njihovu kinetičku energiju u vezanom stanju, i razliku između energije polarizacije medija oko molekularnog dipola i oko dva udaljena naboja. Procjena pojedinih članova ukazuje da se radi o energiji vezanja od nekoliko desetinki elektronvolta. [1] Mjerenja pokazuju znatnu varijaciju u energijama vezanja, od približno 1 eV kod molekularnih materijala do ~ 0.3 eV u nekim polimerima. [92, 93] Energija vezanja u polimerima je općenito manja, jer je eksciton u njima prostraniji. Velik utjecaj na energiju vezanja ima to da li je rastavljeni elektronski par u singletnom ili tripletnom stanju. Singletno stanje (antisimetrično u spinskom dijelu ukupne valne funkcije, simetrično u prostornom dijelu) i tripletno (simetrično u spinskom i antisimetrično u prostornom dijelu) razlikuju se za energiju izmjene dva elektrona. Kako je prostorni prijelaz jednoelektronskih funkcija na istoj molekuli velik, energija izmjene će biti istog reda veličine kao i direktni (Hartreejev) kulonski član u energiji, dakle kao klasični elektrostatski udio u energiji veze (0.5 – 0.7 eV). [1] Tripletno stanje je za taj iznos *niže* u energiji od singletnog.

Tripletno stanje je stabilnije od singletnog, no prijelaz iz singletnog u tripletno stanje nije moguć bez jakog spin-putanja vezanja, kojeg bez pristustva težih, fosforescentnih, elemenata nema. Stoga se singletni ekscitoni radijativno relaksiraju, s vremenom života reda jedne nanosekunde. [1, 4] Tripletne ekscitoni se pak ne mogu radijativno rekombinirati bez spin-putanja vezanja, jer se radi o zabranjenom prijelazu.³⁹ Tripleti su stoga dugoživući i, u filmovima bez fosforescentnih primjesa, deekscitiraju se uglavnom neradijativno, interakcijom s polaronima ili drugim ekscitonima. [94]

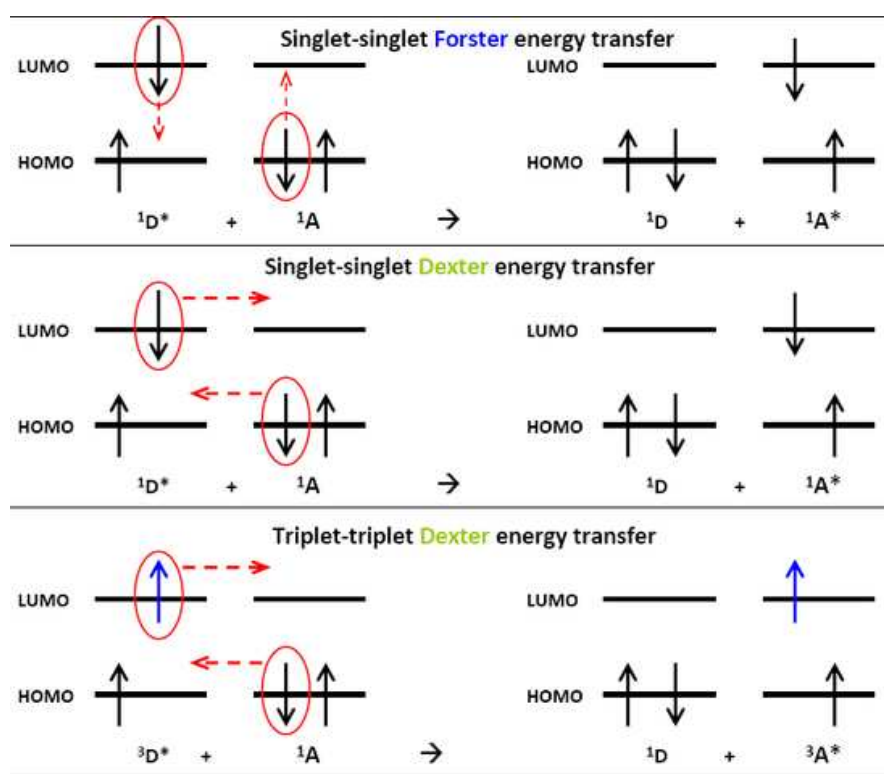
Iako je eksciton lokaliziran na jednoj molekuli/segmentu, on nije nepokretan. Prijenos pobuđenja (ekscitona) s jedne molekule na drugu, može se ostvariti na više načina, kroz procese radijativnog, Försterovog i Dexterovog prijenosa.

Radijativni prijenos, često karakteriziran kao ‘trivijalni’ način, [95, 96] sastoji se u emisiji i naknadnom uhvatu fotona. Taj mehanizam, očito ograničen na prijenos singletnih ekscitona, ili tripletnih između dviju fosforescentnih primjesa, ne igra značajnu ulogu u usporedbi s Försterovim mehanizmom (vidi dalje), jer je značajno sporiji - brzina prijenosa određena je radijativnim vremenom života ekscitona.⁴⁰ Kod ostalih mehanizama, Försterovog i Dexterovog, prijenos se odvija

³⁹Alternativni, bolji termin je *potisnuti* prijelaz. Radijativna rekombinacija iz tripletnog stanja je moguća, ali malo vjerojatna, kao i prijelaz iz singletnog u tripletno stanje.

⁴⁰S druge strane, fotonom se pobuđenje može u jednom koraku prenijeti preko velikih uda-

1.3. ELEKTRONSKA POBUĐENJA



Slika 1.16: Shematski prikaz elektrona uključenih u neradijativni prijenos pobuđenja između dviju molekula, preuzeto iz [97]. Kod Försterovog prijenosa dva elektrona izmjenjuju virtualni foton. U Dexterovom prijenosu, elektroni tuneliraju s jedne molekule na drugu.

‘tuneliranjem’, pomoću kulonske interakcije između elektrona na jednoj i drugoj molekuli.⁴¹ Vjerojatnost prijenosa se može dobiti iz nedijagonalnog matričnog elementa u hamiltonijanu, koji se sastoji od direktnog, Hartreejevog, člana i člana izmjene.

Izvrjednjavanje direktnog člana, uz multipolni razvoj i zadržavanje, dominantnog, dipolnog doprinosa, daje vjerojatnost tzv. *Försterovog* prijenosa. Dipolni doprinos odgovara elektrostatskoj energiji *potencijalnog* dipola na nepobuđenoj molekuli, u elektrostatskom polju stvarnog dipola na pobuđenoj molekuli. Ova energija opada s kubom udaljenosti,⁴² pa njen *kvadrat*, u Fermijevom izrazu za vjerojatnost prijelaza, opada s šestom potencijom udaljenosti među molekulama.

ljenosti.

⁴¹Može se reći da je također u pitanju radijativni prijenos, pomoću izmjene *virtualnog* fotona. Elektroni uključeni u interakciju su vezani par elektrona u HOMO orbitali nepobuđene molekule i ‘rastavljeni par’ na pobuđenoj molekuli - jedan nespareni elektron u HOMO, i jedan u LUMO orbitali (slika 1.16).

⁴²Polje električnog dipola opada s kubom udaljenosti, a elektrostatski potencijal s kvadratom. No sila koju osjeća električni *dipol* srazmjerna je gradijentu polja, $\sim r^{-4}$, pa potencijalna energija ide s r^{-3} .

Ovisnost se, ne slučajno, poklapa s van-der-Waalsovom ovisnošću elektrostatske energije vezanja induciranih dipola. Försterova vjerojatnost prijenosa ima oblik

$$P(r) = \frac{1}{\tau} \left(\frac{R_0}{r} \right)^6, \quad (1.19)$$

gdje je τ vrijeme radijativne relaksacije ekscitona, a R_0 tzv. Försterov radijus, kojeg određuje radijativna učinkovitost dipola i statistika usmjerenja radijativno aktivnih dipola u sredstvu. [96] Direktni član u hamiltonijanu ne uključuje promjenu spina elektrona, pa je dugodosežni ($\sim r^{-6}$) Försterov prijenos moguć u slučaju singletnih ekscitona i kod prijenosa tripletnih ekscitona na fosforescentne primjese.

Kod tripletnih ekscitona dominantan mehanizam prijenosa određivati će dipolni doprinos u članu izmjene. Vjerojatnost, tzv. *Dexterovog*,⁴³ prijenosa eksponencijalno trne s udaljenošću među molekulama jer ju određuje prijeklop elektronskih valnih funkcija na različitim molekulama,

$$P(r) \sim \exp\left(-\frac{2r}{\lambda}\right), \quad (1.20)$$

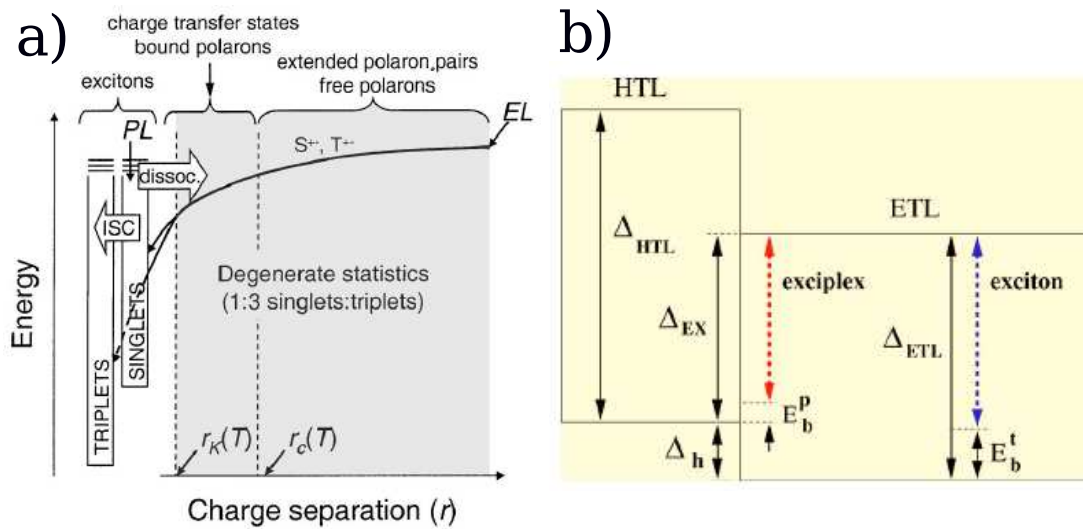
gdje je λ lokalizacijska duljina elektronskih valnih funkcija na pojedinim molekulama. Dexterov prijenos je, u usporedbi s Försterovim, kratkodosežan.

Veličina koja se u filmovima može direktno mjeriti je duljina difuzije, koja predstavlja udaljenost koju ekscitoni, nasumičnim skokovima, dosegnu prije nego se radijativno ili drugačije deekscitiraju. Duljina difuzije je podjednaka za singletne i tripletne ekscitone (5 – 30nm), [98–102] unatoč tome što je mehanizam prijenosa u jednom slučaju dugodosežan, a u drugome kratkodosežan. Vrlo različite brzine prijenosa pobuđenja rezultiraju usporedivim duljinama difuzije, jer se i vremena života singletnog i tripletnog pobuđenja također razlikuju: spori, ali dugovječni, tripleti dopiru barem jednako daleko kao i singleti.

Opisani ekscitoni predstavljaju najniža pobuđena stanja. Viša stanja, i singletna i tripletna, biti će prostorno raširenija. Kada takvo stanje počne zahvaćati susjedne molekule, potrebno je i njih uključiti u račun njegove energije. Rezultantna pobuđenja imaju veći dio pobuđenog naboja preraspodijeljen na susjednu molekulu (vidi dijagram na slici 1.17 (a)). Dvomolekularni šupljina-elektron dipol se naziva *ekscipleksom* ili *charge-transfer* stanjem.⁴⁴ Singletni ekscipleks se, u

⁴³Dexter je izračunao i utjecaj direktnog kvadrupolno-dipolnog člana, [96] no u realnosti se utjecaj dipolnog člana izmjene pokazuje značajnijim.

⁴⁴U literaturi se obično ekscipleksom specifično označava vezano stanje dviju kemijski *različitih*



Slika 1.17: (a): Klasifikacija vezanih stanja po njihovoj prostornoj širini, preuzeto iz [46]. (b): Energijski nivoi i stanja na spoju dva organska medija, preuzeto iz [21]. Δ_{HTL} i Δ_{ETL} su energijski procijepi između HOMO i LUMO nivoa u šupljinski vodljivom i elektronski vodljivom sloju (HTL i ETL). Δ_h je barijera koju šupljine trebaju svladati da bi se injektirale iz HTL-a u ETL. E_b^t i E_b^p su energije vezanja ekscitona u ETL-u i ekscipleksa na granici dva sloja. Crtkana plava i crvena linija pokazuju energiju koju je moguće dobiti u obliku fotona njihovom deekscitacijom.

principu, može direktno radijativno relaksirati, no vjerojatnije je da će se, ako nije zatočen (vidi dalje), prvo relaksirati u niže, ekscitonsko stanje. U literaturi se ponegdje, kao mogući radijativni kandidati, razmatraju još prostranija stanja, u kojima su elektron i šupljina udaljeni po nekoliko međumolekulskih razmaka, ali su i dalje vezani. [104, 108] Postojanje takvih visokih, no koherentnih, vezanih stanja, tzv. *elektropleksa*, je upitno budući da je termalni polumjer uhvata polarona (polumjer na kojem je elektrostatski potencijal jednak toplinskoj energiji kT) samo 2 nm na sobnoj temperaturi. To znači, da će, i ne uzimajući u obzir utjecaj nereda u materijalu, toplinske fluktuacije uništiti koherenciju vezanih stanja kojima je širina veća od dva-tri međumolekulska razmaka.

Ekscipleks u kojem sudjeluju dvije kemijski identične molekule imati će višu energiju, i maksimum emisije svjetla na manjim valnim duljinama, nego odgo-varajući eksciton. Situacija se mijenja ako su molekule, uključene u formaciju

molekula, dok se za vezano stanje identičnih pobuđenih molekula koristi termin ekscimer. [103] Negdje se također pravi razlika između ekscimera/ekscipleksa i stanja s prijenosom naboja, držeći za prve da su jače vezani, odnosno da su svojevrsni prijelazni oblik između jednomolekulskog ekscitona i stanja s prijenosom naboja. [104] Ne koriste svi istu terminologiju, i mnogi umjesto toga govore o višim ekscipleksnim stanjima. [105–107] Pod ekscipleksom podrazumijevati ću vezano stanje s dovoljno izraženom separacijom naboja bez obzira na vrste uključenih molekula.

ekscipleksa, kemijski različite: slučaj koji se događa na granici slojeva u višeslojnom filmu. U ukupnu energiju ekscipleksa tada ulazi razlika energija HOMO i LUMO nivoa u dva različita materijala (vidi sliku 1.17 (b)). Ova razlika je, u pravilu, manja od razlike energija nivoa u pojedinom materijalu, što znači da je ekscipleks na granici dva sloja *jače* vezan od ekscitona u svakom od slojeva. Ekscipleks uhvaćen u takvu graničnu zamku, imati će dulje vrijeme života (do 100 ns) i maksimum emisije na većim valnim duljinama od ekscitona (dakle, ‘crveniji’ spektar). [1, 106, 109, 110] Veći dio rubnih ekscipleksa će se ipak rekombinirati neradijativno, tako da će njihova formacija imati negativan utjecaj na luminescentnu učinkovitost OLED-a.⁴⁵ U tom pogledu je poželjno izbjeći jako vezanje ekscipleksa na granici slojeva. To se može postići odabirom dva materijala s međusobno sličnim energijama HOMO i LUMO nivoa, no time se smanjuje energijska barijera, koju moraju savladati naboji pri prijelazu iz jednog u drugi sloj, a s njom i pozitivan utjecaj granice na generaciju ekscitona, zbog povećanja koncentracije naboja i učinkovitosti rekombinacije. Optimalna učinkovitost se postiže kompromisnom barijerom čiji su negativni i pozitivni utjecaji balansirani. Kod OPV-a je veća stabilnost ekscipleksa na granici slojeva poželjna osobina, jer olakšava inicijalni, i najteži, korak u separaciji naboja iz optički generiranih ekscitona.

Generacija ekscitona moguća je fotonskim pobuđenjem molekule ili uhatom elektrona i šupljine. U prvom slučaju formirati će se isključivo singletni eksciton.⁴⁶ Kod elektrogeneracije, elektron i šupljina, koji se privlače, proći će prvo kroz spomenuta viša vezana stanja prije formiranja jednomolekulskog pobuđenja. Kako naboji injektirani u organski film nisu spinski selektirani, i jer interakcija elektrona i šupljine nema spinsku ovisnost na udaljenostima i energijskim skalama koje razmatramo, postoje četiri ravnopravne kombinacije jednočestičnih spinskih stanja elektrona i šupljine koji će tvoriti eksciton, i stoga četiri ravnopravna stanja iznosa i usmjerenja ukupnog spina.⁴⁷ Statistički, omjer singletnih i tripletnih ekscitona, ili singletnih i tripletnih ekscipleksa na granici dva medija, generiranih rekombinacijom elektrona i šupljine biti će 1:3. Eksperimentalne provjere upućuju na malo niži omjer: 20%-25%. [45–47] Gubitak od 3/4 rekombinacijskih parova pri generaciji svjetla donekle se može izbjeći dodavanjem fosforescentnih primjesa.

Spomenimo da uz fotoemisiju, ekscitoni se mogu relaksirati i neradijativno. Interakcija s nabojima, [94, 111, 112] drugim ekscitonima, [94, 113, 114] pa čak

⁴⁵No može ju se i namjerno uzrokovati radi postizanja željene boje emitirane svjetlosti.

⁴⁶Ili isključivo tripletni, ako je molekula fosforescentna.

⁴⁷To su jedna singletna kombinacija, s ukupnim spinom jednakim nuli, te tri tripletne kombinacije, koje odgovaraju mogućim usmjerenjima jediničnog ukupnog spina.

1.3. ELEKTRONSKA POBUĐENJA

i fononima, [94, 114] može uzrokovati prijenos energije i njen rasap u fononskim stupnjevima slobode. To će gašenje (*quenching*) biti značajno na mjestima gdje su koncentracije ekscitona i polarona velike, npr. na granici dva organska sloja. Blizina elektrode također utječe na smanjenje životnog vijeka ekscitona jer omogućuje direktni, neradijativni, prijenos energije [115] - sličan, u principu, Försterovom prijenosu - između molekuskog dipola i njegove zrcalne slike.

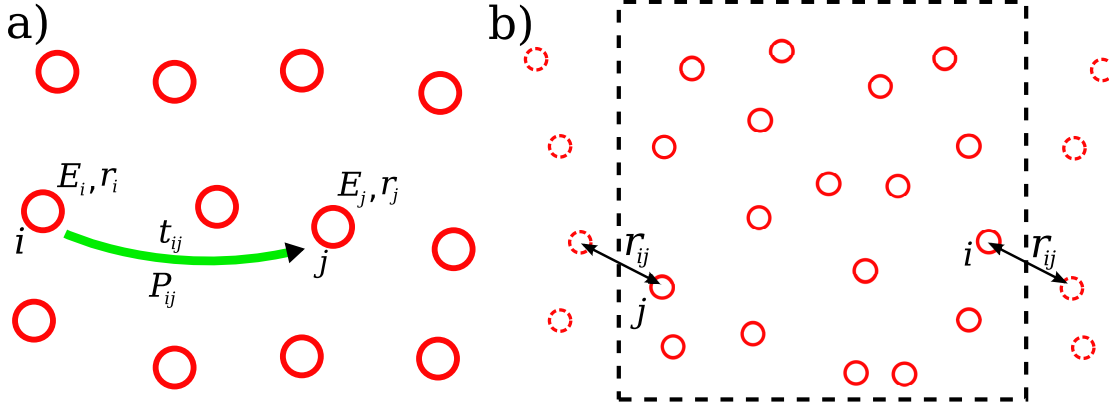
2

Metode izračuna elektronskih raspodjela

2.1 Modeli propagacije elektrona u neuređenom organskom mediju

Elektroni i šupljine u amorfnom organskom materijalu lokalizirani su na pojedinim konjugiranim sistemima i pomjeraju su kroz materijal stohastičkim, toplinski induciranim, skokovima. Argumenti za ovu sliku izloženi su u uvodnom poglavlju. Da bismo proučili kretanje naboja kroz materijal, možemo, koristeći gore navedenu sliku, krenuti od pojednostavljenog, ali vrlo općenitog, modela skočnog transporta lokaliziranih naboja u diskretnom neuređenom sredstvu.

Pojedinom konjugiranom sistemu - molekuli ili segmentu polimera - na kojem se elektron ili šupljina može naći, pridjeliti ćemo precizno definiranu poziciju u prostoru, i zvati ga *čvorištem* ili *mjestom*. Čvorišta, na neki način, indeksiramo, i karakteriziramo pojedino čvorište, i , energijama HOMO i LUMO stanja, $E_{HOMO,i}$ i $E_{LUMO,i}$ (slika 2.1 (a)). U svakom se trenutku pojedini elektron ili šupljina nalazi na nekom od čvorišta. Dokle god ne gledamo interakciju elektrona i šupljina, već samo njihovo gibanje, možemo gledati jednu vrstu naboja, recimo elektrone, i ispustiti indekse koji specificiraju vrstu nosioca. Elektron, koji se nalazi na mjestu i , može skočiti na neko drugo mjesto, j , pri čemu je vjerojatnost skoka u jedinici vremena P_{ij} . Vjerojatnost P_{ij} će ovisiti o razlici energija nivoa na mjestima i i j kao i o prijeklopnom integralu među tim čvorištima, kako je opisano u uvodnom dijelu 1.2.1. Prijeklopni integral na relevantnim udaljenostima trne eksponencijalno s razdaljinom, i možemo ga, bez smanjivanja općenitosti, zapisati kao umnožak eksponencijalnog faktora u koji ulazi udaljenost među čvorištima, $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$, gdje je \mathbf{r}_i pozicija čvorišta i , zatim faktora $P(\Delta E)$ koji pokriva



Slika 2.1: (a): Skica osnovnog modela. (b): Periodični rubni uvjeti (u 2D). Označena je minimalna udaljenost između čvorišta i i j .

ovisnost o energijskoj razlici među čvorištima, te osnovne učestalosti preskoka, t_{ij} , u kojoj ‘sakrivamo’ ostatak varijacije u prijeklopnim integralima. Vjerojatnost preskoka se tako može zapisati kao

$$P_{ij} = t_{ij} \exp(-2r_{ij}/\lambda) P(E_i - E_j + U(\mathbf{r}_i) - U(\mathbf{r}_j)), \quad (2.1)$$

gdje je λ neka prosječna duljina lokalizacije, E_i i E_j su energijski nivoi na čvorištima, a $U(\mathbf{r}_i)$ je elektrostatska potencijalna energija elektrona na čvorištu i .¹ Energije nivoa, E_i , kao i položaji čvorišta, \mathbf{r}_i , te učestalosti preskoka, t_{ij} , se u stvarnosti mogu mijenjati s vremenom, zbog toplinskih fluktuacija. No, jedna od osnovnih pojednostavljenja modela je da navedene veličine tretira kao fiksne na vremenskim skalama na kojima se odvijaju elektronski procesi od interesa. Dakle, pretpostavimo da se naboji kreću u ‘zamrznutom’ neredu.

2.1.1 Numeričke metode

Unutar ovakve polazne konstrukcije mogu se promatrati elektronski procesi poput rekombinacije elektrona i šupljine, ili transporta elektrona tjeranih homogenim električnim poljem, te tražiti odgovori na relevantna pitanja, npr.: “Koliko je udarni presjek?”, “Koliko je mobilnost?”. Odgovori se mogu tražiti analitički, no neuređeni sustavi se ne podaju lako takvom pristupu, primarno zbog prisutnosti prostornih korelacija u neredu i zbog kulonskog međudjelovanja lokaliziranih naboja. Stoga se problem rješava numeričkim pristupima: *simulacijama Monte-Carlo tipa*, ili rješavanjem *sustava glavnih jednadžbi*. Pri istraživanju problema

¹Matrica t_{ij} , kao i lokalizacijska duljina λ , te parametri u izrazu za energijsku ovisnost, biti će, u principu, različiti za elektrone i za šupljine.

koje obrađuje ova disertacija, korištena je posljednja metoda. Da bi smo razumjeli njenu prednost, s obzirom na ograničenja, moramo ju usporediti s alternativom.

Uopćeno, Monte-Carlo metoda ‘direktno’ simulira stohastičku vremensku evoluciju nekoliko mogućih realizacija neuređenog sistema, te, iz prosjeka po ansamblu vremenskom evolucijom ostvarenih realizacija sistema, računa tražene termodinamičke veličine. Primjenjena na simulaciju transporta skokovima u općenitom, goreopisanom, modelu, metoda se sastoji od postavljanja nekoliko nosioca u mrežu čvorišta, i njihovog pomjeranja u skladu sa sudom kocke. Iz statistike bilježenih skokova i položaja nosioca mogu se izračunati tražene transportne veličine. Monte-Carlo metodom su, u pionirskom radu, Bäessler, [71] a kasnije i drugi, [79] računali elektronsku mobilnost u GDM i CDM modelima. Glavni problem s kojim se susreće Monte-Carlo metoda je postizanje zadovoljavajuće statistike elektronskog ansambla u konfiguracijskom prostoru. Broj simulacijskih koraka - pomjeranja pojedinih nosioca - potrebnih da se dobro uzorkuju i malo vjerojatne konfiguracije sustava, a koje svejedno mogu biti od znatnog utjecaja na tražene veličine, može biti jako velik.

Ilustrativan primjer je situacija, česta u energijski neuređenom sustavu, kada se elektron nađe u ‘zamci’ - poziciji sa znatno nižom energijom LUMO nivoa od drugih bliskih čvorišta. Vjerojatnost za upad u zamku s nekog od obližnjih čvorišta može biti znatno veća od ukupne vjerojatnosti za skok s tog na neko od drugih dostupnih čvorišta. Stoga, iako, u stvarnosti dugotrajan, izlazak iz zamke košta tek jedan računalni korak, slijedeći najvjerojatniji korak biti će povratak nazad u zamku. Ovo iskakanje-uskakanje može se ponoviti mnogo puta prije nego se elektron uspješno udalji iz susjedstva zamke, što to može znatno ‘usporiti’ simulaciju.

Metoda glavne jednadžbe

Dok se u Monte-Carlo metodi reproduciraju pojedinačne slučajne putanje nosioca, nasumično postavljenih u sistem, u pristupu glavne jednadžbe ‘odjednom’ promatramo *ansambl* svih mogućih putanja, odnosno realizacija stohastičkog gibanja nosioca. Postavljamo i rješavamo tzv. *glavnu jednadžbu (master equation)*,² koja definira vremensku promjenu zaposjednutosti čvorišta,³ n_i , usrednjenu preko ansambla. Glavna jednadžba za neko čvorište i je zapravo jednadžba kontinuiteta

²Zapravo *sustav* jednadžbi.

³Tojest, promjenu u vremenu vjerojatnosti nalaženja nosioca na čvorištu i , ili, kolokvijalno, promjenu ‘koncentracije’ nosioca.

za tok vjerojatnosti,

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum_{j \neq i} (n_j P_{ji} - n_i P_{ij}). \quad (2.2)$$

Ovdje je P_{ij} vjerojatnost preskoka dana izrazom (2.1), a sumacije su u pravilu ograničene na čvorišta j bliska čvorištu i . Pojedini član u sumi, $n_j P_{ji} - n_i P_{ij}$, predstavlja struju čestica između čvorišta j i i , uprosječenu po ansamblu.

Jednadžba (2.2), linearna u n_i , egzaktno opisuje dinamiku *jednog*, usamljenog elektrona na simuliranoj mreži čvorišta. Alternativno, n_i može predstavljati koncentraciju više *nemeđudjelujućih* elektrona. Egzaktni opis više međudjelujućih elektrona ovakvom glavnom jednadžbom nije moguć.⁴ Aproksimativan tretman jest moguć, i vodi na nelinearan sustav glavnih jednadžbi - više o tome na str. 53.

Jednadžba (2.2) opisuje vremensku evoluciju sustava, no u praksi se češće promatra *stacionarni* slučaj. Postavljanjem $\frac{dn_i}{dt} = 0$ dobija se sustav linearnih algebarskih jednadžbi. Rješavanjem sustava dobijamo vjerojatnosti zaposjednuća pojedinih čvorišta pri stacionarnom toku. Ilustrirajmo to na primjeru izračuna elektronske mobilnosti. Postavimo rešetku od $N \times N \times N$ čvorišta sa, na neki način, neuređenim energijskim nivoima. Pretpostavimo cikličke rubne uvjete, tj. tretiramo čvorišta na suprotnim stranama rešetke kao prve susjede kada razmatramo vjerojatnost preskoka elektrona (vidi sliku 2.1 (b)). Ovakvi rubni uvjeti omogućuju da s konačno velikom realizacijom neuređenog sistema promatramo neprekinuto kretanje elektrona. Uspostavimo, u x smjeru, homogeno vanjsko električno polje, F . U razlici energija u izrazu za vjerojatnost preskoka (2.1) pojaviti će se sada i pad potencijala $\mathbf{F} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$.⁵ Imamo sustav N^3 stacionarnih jednadžbi,

$$\sum_{j \neq i} (n_j P_{ji} - n_i P_{ij}) = 0. \quad (2.3)$$

Sustav (2.3) je linearan i *homogen*. Rješenja sustava, n_i , možemo normalizirati na neku prosječnu koncentraciju u rešetci, $\langle n \rangle$, i naći srednju gustoću struje, $\langle j \rangle$,

⁴Želimo li gledati kretanje npr. m međudjelujućih elektrona, trebali bismo riješiti sustav glavnih jednadžbi za vjerojatnosti, $n(i_1, i_2, \dots, i_m)$, nalaženja m elektrona na pozicijama i_1, \dots, i_m (uprosječene po ansamblu). Broj jednadžbi sustava raste s N^m gdje je N broj čvorišta u rešetci. Velik broj jednadžbi čini ovakav pristup nepraktičnim.

⁵Za ovaj pad potencijala također će vrijediti ciklički rubni uvjeti, dakle, potencijal će se nastaviti spuštati (ili dizati) kad prelazimo s jednog ruba kutije na suprotni.

kroz neku proizvoljnu ravninu, $x = x_p$, u rešetci, okomitu na polje F ,

$$\langle j \rangle = \frac{1}{N^2} \sum_{i, x_i \leq x_p} \sum_{j, x_j > x_p} (n_i P_{ij} - n_j P_{ji}). \quad (2.4)$$

Mobilnost je tada dana s $\mu = \langle j \rangle / F \langle n \rangle$.

Velika prednost ovakvog pristupa u odnosu na Monte-Carlo metodu je da nemamo problema s postizanjem dobre statistike putanja: metoda glavne jednadžbe daje točnu vrijednost zaposjednutosti bilo kojeg čvorišta, bez obzira koliko rijetko ili često bilo ono posjećeno elektronom u analognoj Monte-Carlo simulaciji. Elektronske zamke tako ne predstavljaju problem.⁶ Za danu, prostorno konačnu, realizaciju nereda, dobivene vrijednosti transportnih parametara su ‘egzaktno’ određene. No to ne znači da predstavljaju točna rješenja originalnog problema, koji traži transportna svojstva u beskonačnom i neograničenom mediju. Preciznija ocjena dobija se korištenjem prostorno većih realizacija neuređenog sustava, i usrednjavanjem rješenja jednadžbi preko više realizacija nereda.

Vrijeme potrebno za numeričko nalaženje rješenja sustava glavnih jednadžbi ovisi o veličini fizikalnog sustava, tj. o broju čvorišta u rešetci, kao i o povezanosti sustava jednadžbi, tj. o broju čvorišta među kojima dopuštamo skokove u svakoj od njih. Detalji su specifični za pojedini upotrijebljeni numerički algoritam, ali, u pravilu, vrijeme izvršavanja raste s veličinom sustava, i njegovom povezanošću, potencijalski.⁷ [116] Metoda glavne jednadžbe stoga može biti neprikladna za istraživanje velikih realizacija sistema.

2.1.2 Pojednostavljenja i aproksimacije

Model lokaliziranih nosioca koji stohastički skaču po mreži čvorišta je, u dijelu 2.1, predstavljen u vrlo općenitom obliku. Za istraživanje svojstava modela i njegovu primjenu na opis nekog konkretnog procesa, moramo precizirati detalje modela, a za korištenje određene numeričke metode je potrebno i ograničiti model nekim pojednostavljenjima. U nastavku ćemo razmotriti utjecaj pojedinih vrsta nereda, značaj dalekih skokova i utjecaj elektrostatske interakcije među lokaliziranim nabojevima.

⁶Osim možda za numeričku stabilnost sustava jednadžbi.

⁷Memorijski zahtjevi algoritama također pokazuju sličan rast.

Pozicijski i vezni nered

Pozicijski nered, ponekad zvan i geometrijskim neredom, podrazumijeva nasumična odstupanja pozicija, \mathbf{r}_i , pojedinih čvorišta od nekog pravilnog uređenja. Iako nas interesiraju upravo *amorfn* organici, u simulacijama se ova vrsta nereda redovito zanemaruje, i model pojednostavljuje pretpostavkom da su čvorišta posložena u jednostavnu kubičnu rešetku.

Fizikalno, varijacije položaja molekula odraziti će se u promjeni njihovih HOMO i LUMO nivoa, te u prostornom prijklopu pojedinih elektronskih valnih funkcija. Prvi učinak pokriven je u predstavljenom modelu kroz energijski nered. Drugi učinak može se pokriti kroz vezni nered, renormalizacijom predfaktora, $t_{ij} \rightarrow t'_{ij}$, u izrazu (2.1), tako da vrijedi $t_{ij} \exp(-2r_{ij}/\lambda) = t'_{ij} \exp(-2r'_{ij}/\lambda)$, gdje su čvorišta pomaknuta na nove pozicije, \mathbf{r}'_i , na pravilnoj rešetci.⁸ Utjecaj veznog nereda istražen je Monte-Carlo simulacijama unutar GDM modela na pravilnoj rešetci. [75] Rezultati su pokazali da vezni nered ima suprotan utjecaj od energijskog, tj. da uzrokuje smanjivanje mobilnosti s jačanjem polja. Kad imamo i vezni i energijski nered u sustavu, mobilnost će se prvo smanjivati, pa povećavati s rastom jakosti polja (slika 2.2 (a)). [75] Uzrok koji autori Monte-Carlo simulacija identificiraju je u postojanju nepravocrtnih preferiranih puteva u prisustvu veznog nereda (slika 2.2 (c)). [75] Ti putevi, jednom svojom etapom, mogu voditi i u smjeru rasta elektrostatske energije nosioca, pa će nosioci nailaziti na efektivne energijske barijere ovisne o iznosu električnog polja.⁹ [75]

Dodatni utjecaj pozicijskog nereda, nepokriven fiksnom matricom t_{ij} , iskazuje se u razlici elektrostatskih potencijala $U(\mathbf{r}_i)$ u izrazu (2.1). Označimo li s $\delta U_i = U(\mathbf{r}_i) - U(\mathbf{r}'_i) = e\mathbf{F} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_i) = e\mathbf{F} \cdot \delta\mathbf{r}_i$, gdje su nam pozicije r'_i na pravilnoj rešetci, razliku energija u izrazu (2.1) na str. 44 možemo zapisati kao

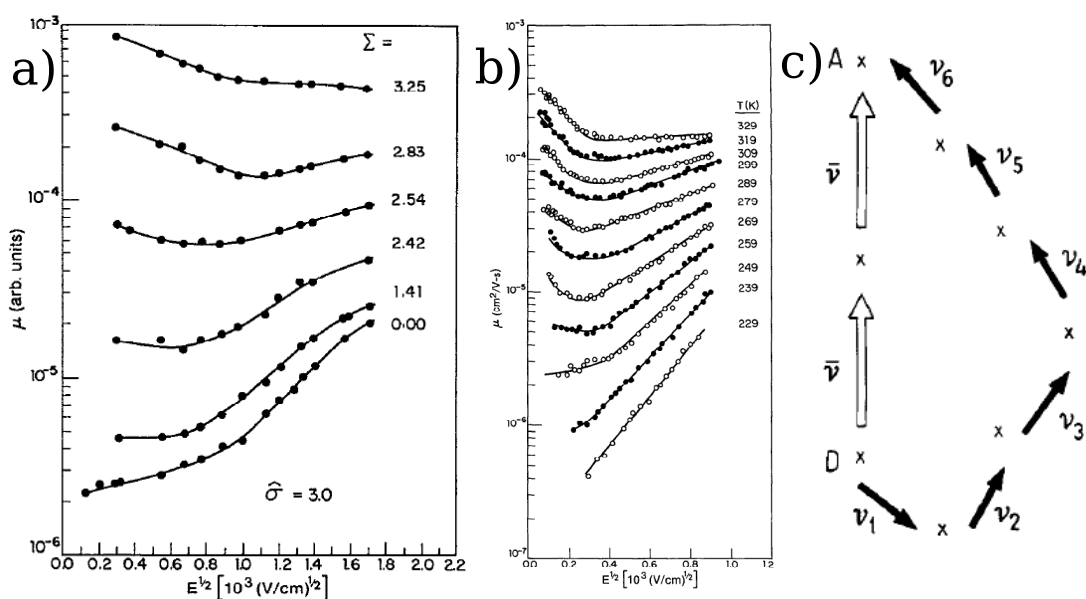
$$(E_i - E_j) + e\mathbf{F} \cdot (\mathbf{r}'_i - \mathbf{r}'_j) - e\mathbf{F} \cdot (\delta\mathbf{r}_i - \delta\mathbf{r}_j). \quad (2.5)$$

Dodatni utjecaj pozicijskog nereda odražava se kroz treći član. Ukoliko u materijalu ima većih praznina između lokaliziranih stanja, i ako su skokovi na veće udaljenosti zanemarivo vjerojatni, varijacija u koordinacijskom broju pojedinih molekula odraziti će se u ovisnosti mobilnosti o polju. Nenašev i suradnici su

⁸Suptilna posljedica ovakve renormalizacije je uvođenje prostornih korelacija u 'bazne' vjerojatnosti preskoka t'_{ij} .

⁹Ovakvi preferirani putevi mogu se pojaviti i kao posljedica isključivo energijskog nereda, no u tom slučaju, dok električno polje uzrokuje povećanje energijske barijere na jednom preferiranom putu, ono istodobno smanjuje barijere na alternativnim putevima, koji stoga postaju preferirani.

2.1. MODELI PROPAGACIJE ELEKTRONA...



Slika 2.2: (a): Ovisnost mobilnosti o polju u prisutnosti veznog (varijabilni Σ , opisan u tekstu) i energijskog nereda ($\sigma_E = 3T$). [75] (b): Mobilnosti izmjerene u BPPC filmovima iz vremena proleta (TOF). [75] (c): Shema objašnjenja negativne diferencijalne mobilnosti u veznom neredu. Pune strelice pokazuju preferirani, indirektni, put između pozicija ‘D’ i ‘A’. Prvi korak, ν_1 , je energijski nepovoljan.

pokazali da će praznine povoljne geometrije djelovati kao zamke za elektrone pri jakim poljima. [117] Naboj se može naći u situaciji da mu je jedini izlaz s određenih čvorišta dug put ‘uzbrdo’, suprotno polju. Kvalitativno, učinak *vjerno* predstavljenog pozicijskog nereda jednak je učinku veznog nereda: mobilnost se smanjuje s poljem. [117]

Vezni, odnosno pozicijski, nered poslužio je za objašnjenje poljne ovisnosti mobilnosti dobivene iz vremena proleta (TOF) u nekim polikarbonatnim filmovima (TAPC-dopirani BPPC), u kojima je vidljiva pojava tzv. negativne diferencijalne mobilnosti¹⁰ (slika 2.2 (b)). [75] Pojava je opažena i u drugim organskim filmovima. [71, 118, 119] Ipak, kasniji radovi upućuju na to da je u pitanju bio artefakt mjerne tehnike: zbog izražene neajšnjajnovske difuzije, moguće je da se vrijeme proleta ‘krivo čitalo’, i da je mobilnost na slabim poljima bila precijenjena. [40, 120]

Vidi se da vezni i pozicijski nered imaju jasan, lako provjerljiv, eksperimentalni potpis. U većini organskih materijala se *ne* opaža negativna diferencijalna mobilnost nosioca pri slabim poljima. To nas navodi na zaključak da je vezni nered

¹⁰Smanjivanje iznosa mobilnosti s rastom jakosti električnog polja.

u pravilu *efektivno*¹¹ malen, i da se u simulacijama transporta može zanemariti. Većina radova se tako fokusira isključivo na utjecaj energijskog nereda i njegovih svojstava.

Skokovi na veće udaljenosti

Elektronski skok je u principu moguć između bilo koja dva čvorišta u mreži, ali vjerojatnost skoka (2.1) trne eksponencijalno s preskočenom razdaljinom. Energijska ovisnost vjerojatnosti preskoka može, u nekim slučajevima, učiniti i daleke skokove bitnim, kada ulazimo u tzv. režim skokova na varijabilne udaljenosti (VRH). S računalne strane, uzimanje u obzir daljih skokova je vrlo skupo,¹² stoga, kada sistem nije u VRH režimu, korisno je ograničiti maksimalnu razdaljinu, R , do koje će se razmatrati doskočne opcije. Ta se razdaljina, u numeričkim računima, određuje usporedbom osjetljivosti rezultata na njenu promjenu.

Ulazak u VRH režim je općenito određen kompeticijom između Boltzmannovog člana, koji daje ‘težinu’ skoka u energijski viša stanja, i prijeklopnog člana, određenog lokalizacijskom duljinom, λ , u izrazu 2.1. Naboji će tunelirati između dalekih dubokih stanja ako im je izlazak u bliža, energijski plića, stanja ‘preskup’, tj. ako je vjerojatnost da će moći preuzeti potrebnu količinu energije iz fononskog spremnika manja od vjerojatnosti tuneliranja preko velikih udaljenosti do energijski podjednako dubokih stanja. Da li se transport odvija u režimu dalekih skokova (VRH) ili u režimu skokova među susjednim molekulama (NNH - *nearest neighbour hopping*), ovisi o temperaturi, lokalizacijskoj duljini polaronskih valnih funkcija, te o profilu raspodjele dubokih stanja po energijama.

Možemo očekivati da će lokalizacijska duljina malih polarona u molekularnim i polimernim materijalima biti mala u usporedbi s prosječnom razdaljinom među susjednim konjugiranim sistemima. Bäessler koristi vrijednost $\lambda = a/5$, s $a = 0.6$ nm. [71] U drugim radovima se testiraju omjeri λ/a od 0.01 od 0.5, [117] i od 0.2 do 0.7, [121] ali ne sa svrhom prilagodbe na mjerenja. Prilagodba VRH modela na strujno naponske karakteristike tankoslojnih tranzistora na niskim temperaturama daje, u nizu molekularnih i polimernih filmova, lokalizacijske duljine u rasponu od 0.09 nm do 0.31 nm, no većinom ispod 0.2 nm. [122] Ove vrijednosti, pretpostavimo

¹¹Utjecaj i veznog i pozicijskog nereda ovisi i o uključivanju u račun dalekih skokova: ako se potonji zanemare potrebno je renormalizirati, smanjiti, i vezni nered.

¹²Broj skokova koje treba razmotriti sa svakog čvorišta je $\sim (R/a)^3$. Povećamo li R za a , odnosno uključimo li još jednu molekularnu ‘ljusku’, dodati ćemo $\sim (R/a)^2$ novih čvorišta s vjerojatnostima preskoka za faktor $\sim \exp(-2a/\lambda)$ manjim od svih prethodno razmatranih. Dakle, dodajemo sve više, sve manje bitnih, čvorišta u račun.

li međumolekularnu udaljenost a između 0.6 nm i 1 nm, odgovaraju omjerima λ/a od 0.1 do 0.5.

Utjecaj skokova preko većih udaljenosti možemo ocijeniti jednostavnim računom najvjerojatnije udaljenosti za skok iz stanja energije E_0 . Najdalje skokove možemo očekivati u smjeru smanjivanja vanjskog elektrostatskog potencijala, jer će dio potrebne energije naboj moći preuzeti iz električnog polja. Promotrimo skokove preko razdaljine r , unutar malog prostornog kuta u tom smjeru. Broj potencijalnih stanja za doskok proporcionalan je $r^2 dr$. Pretpostavimo li prostorno nekorelirani energijski nered,¹³ vjerojatnost doskoka biti će integral izraza (2.1) po energijskoj raspodjeli,

$$P(r) \sim r^2 \exp\left(-\frac{2r}{\lambda}\right) \int g(E_0 + \Delta E) P(\Delta E - eFr) d(\Delta E), \quad (2.6)$$

gdje je $g(E)$ raspodjela stanja po energijama, eFr pad elektrostatskog potencijala razdaljini r , a $P(\Delta E)$ energijska ovisnost vjerojatnosti skoka. Uvjet $dP(r)/dr = 0$ dati će nam najvjerojatniju udaljenost za skok u smjeru polja. Uzmimo da je raspodjela $g(E)$ normalna, s varijancom σ_E , a ovisnost $P(\Delta E)$ slijedi dijabatski oblik, jed. (1.8). Pretpostavimo li vrijednosti parametara:¹⁴ $E_b = 0.3$ eV, $\sigma_E = 0.1$ eV i $\lambda = a/5$, dobijamo, na sobnoj temperaturi, očekivanu udaljenost za doskok *manju* od a u cijelom rasponu jakosti polja, F , čak i za skokove s vrlo dubokih ($E_0 < -3\sigma_E$) polaznih stanja.

U glavnim jednadžbama postavljenim i rješavanim u sklopu ovog rada, ograničio sam se, u poglavljima 3 i 5, na razmatranje samo skokova među prvim susjedima (NNH), te u poglavlju 4 na skokove među prvim i drugim susjedima (NNNH - *next-to-nearest neighbour hopping*), s lokalizacijskom duljinom $\lambda = a/5$. To je za elektronski transport u organskim poluvodičima pri sobnoj temperaturi prihvatljiva aproksimacija.¹⁵

¹³Uvođenje korelacija dodatno bi smanjilo udio daljih skokova.

¹⁴Vidi odjeljak 1.2.2 za opravdanje odabira

¹⁵Na kubičnoj rešetki, drugi susjedi nalaze se na udaljenosti $\sqrt{2}a$, a treći na $\sqrt{3}a$. Pogledamo li samo utjecaj lokalizacijskog faktora u vjerojatnosti preskoka, $\exp(-2r/\lambda)$, na šest prvih susjeda 'otpada' vjerojatnost skoka $\sim 6 \exp(-2a/\lambda)$, na dvanaest drugih susjeda $\sim 12 \exp(-2\sqrt{2}a/\lambda)$, a na osam trećih $\sim 8 \exp(-2\sqrt{3}a/\lambda)$. Za $\lambda = a/5$, kumulativni 'tok vjerojatnosti' zanemarivo raste, u omjeru 1 : 1.0318 : 1.0327, dok se broj doskočnih čvorišta povećava sa 6 na 26. Konkretni omjer rezultat je izbora kubične rešetke, no uzmemo li alternativnu pravilnu strukturu - heksagonalno gusto pakiranje - drugi susjedi nalaziti će se tek na udaljenosti $2\sqrt{2}/3a$.

Interakcija među nabojima

Elektroni i šupljine u amorfnim organskim materijalima su lokalizirani i, u prvoj aproksimaciji, međudjeluju kulonski kao klasični točkasti naboji. Metoda glavne jednadžbe, koja računa vjerojatnost nalaženja, odnosno prosječnu koncentraciju, nosioca na pojedinom čvorištu, n_i , neizbježno tretira naboje u aproksimaciji srednje koncentracije i ne može pratiti korelacije u pozicijama lokaliziranih naboja.¹⁶ U aproksimaciji srednje koncentracije, kulonske interakcije među pojedinim parovima se zamjenjuju jedinstvenim potencijalom, $U(\mathbf{r}_i)$, koji tvori uprosječena raspodjela svih naboja,

$$U(\mathbf{r}_i) = \sum_j n_j \frac{e^2}{r_{ij}}. \quad (2.7)$$

Uvrštavanjem tog potencijala u izraz za vjerojatnost preskoka (2.1), i postavljanjem glavne jednadžbe (2.2), dobija se u jako povezan sustav nelinearnih jednadžbi, gdje se u svakoj od jednadžbi sustava pojavljuju sve nepoznanice n_i . Ovaj sustav jednadžbi nije samo računalno zahtjevan, već je, zbog aproksimacije srednje koncentracije, ispravan jedino u granici nefizikalno visokih koncentracija, $n_i \gg 1$. U našem slučaju, kada je $n_i < 1$, suma $U(\mathbf{r}_i)$ će u velikoj mjeri sadržavati fiktivnu interakciju elektrona samog sa sobom. Samointerakcija je samo jedan oblik općenitije pogreške, koju pristup glavne jednadžbe uvodi usrednjavanjem po višestručnom ansamblu: prostorne korelacije među nabojima se gube u umnošcima *srednjih* koncentracija,¹⁷ $\langle n_i(t) \rangle \langle n_j(t) \rangle \neq \langle n_i(t)n_j(t) \rangle$.

Uključivanje elektronskog međudjelovanja u obzir unutar glavne jednadžbe je u jednoj mjeri ipak moguće. Jedna od bitnijih posljedica međusobnog odbijanja lokaliziranih naboja je nemogućnost da se dva nosioca nađu na istom konjugiranom segmentu, tj. na istom čvorištu. Zbog toga se povećanjem koncentracije naboja mogu popuniti duboka stanja - zamke, i time *povećati* prosječna mobilnost nosioca. Ovo istomjesno odbijanje ('*same-site repulsion*', također zvano '*on-site*' ili '*hard-ball*' interakcijom) se može predstaviti unutar glavne jednadžbe kroz smanjenu vjerojatnost doskoka na popunjena čvorišta u jednadžbi (2.2), $P_{ij} \rightarrow (1 - n_j) P_{ij}$. Nova glavna jednadžba je nelinearna, ali je broj nepoznanica u svakoj od jednadžbi

¹⁶Korektan tretman elektrostatske interakcije je moguć primjenom Monte-Carlo metode, no s njom se gube prednosti metode glavne jednadžbe, prvenstveno superiorna statistika. I unutar Monte-Carlo pristupa uključivanje interakcije među nabojima je vrlo skupo, zbog čega se također pristupa aproksimacijama, obično 'režanjem' elektrostatskog potencijala, tj. uzimanjem u obzir interakcije samo među parovima bližim od neke granične udaljenosti. [36]

¹⁷Ovdje smo eksplicite kosim zagradama označili uprosječivanje po ansamblu - $n_i(t)$ je tu koncentracija (0 ili 1) na mjestu i u pojedinom članu ansambla.

sustava nepromijenjen:

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum_{j \neq i} (n_j (1 - n_i) P_{ji} - n_i (1 - n_j) P_{ij}). \quad (2.8)$$

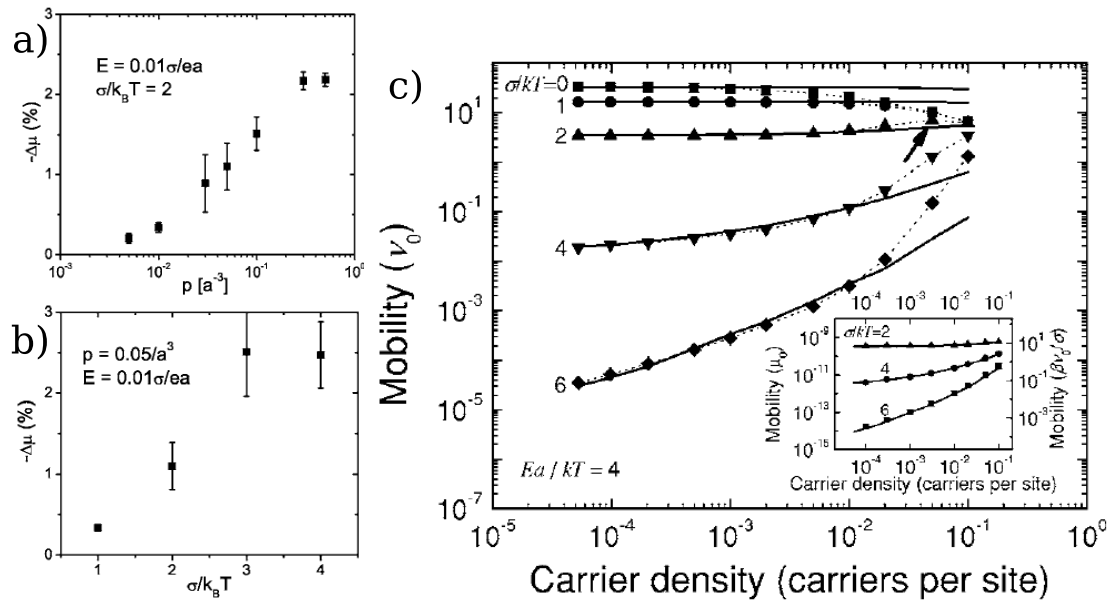
Jednadžba (2.8) sprječava postizanje čvorišnih koncentracija n_i većih od jedan. Ovaj pristup je i dalje aproksimativan, no jednadžba (2.8) je u širokoj uporabi. [121, 123–125]

Koliki je zapravo utjecaj samointerakcije u jednadžbi (2.8) istražili su Cottaar i Bobbert. [126] Razdijelili su sistem na parove čvorišta, i rješavali glavnu jednadžbu za vjerojatnosti nalaženja različitih konfiguracija naboja na pojedinom paru. Pristup, nazvan parnom aproksimacijom, kreće u smjeru postavljanja egzaktnije višečestične glavne jednadžbe, ali ostaje traktabilan¹⁸ i izbjegava problem samointerakcije s kratkodosežnim odbojnim potencijalom. Njihovi rezultati pokazuju promjenu predviđene mobilnosti nosioca manju od 3% u cijelom rasponu prosječnih koncentracija naboja (slika 2.3 (a) i (b)). Iako odstupanje nesumnjivo ovisi i o karakteristikama nereda koji je simuliran - koristili su nekorelirani GDM model - rezultat ipak sugerira da se glavnom jednadžbom (2.8) može dovoljno precizno tretirati kratkodosežna interakcija.

Zanemarivanje kulonskog odbijanja na većim udaljenostima u glavnoj jednadžbi (2.8) neće biti od utjecaja pri malim koncentracijama nosioca, ali može dovesti do odstupanja pri većim koncentracijama. U toj je granici potreban oprez. Pasveer i suradnici su rješavanjem jednadžbe (2.8), u nekoreliranom GDM modelu, objasnili strujno-naponske karakteristike PPV filmova kroz kombinirani utjecaj poljne i *koncentracijske* ovisnosti mobilnosti, pri čemu je potonja ovisnost pri višim koncentracijama naboja bila bitna za sklad eksperimentalnih rezultata s GDM modelom. [123] No kasnije Monte-Carlo simulacije, koje su uključile u obzir kulonsku interakciju, pokazale su značajno odstupanje Monte-Carlo rezultata od mobilnosti predviđene glavnom jednadžbom (2.8), pri koncentracijama nosioca većim od 10^{-2} . [127] Kulonsko međudjelovanje naboja, pri tim koncentracijama, smanjuje mobilnost naboja u sistemima sa slabim energijskim neredom, a povećava ju u sistemima s jakim neredom (slika 2.3 (c)). [127]

Dok radimo u pristupu rješavanja glavne jednadžbe, ograničeni smo, dakle, na donekle manje koncentracije nosioca. Ipak, ne mora se *sua* elektrostatska interakcija tretirati u aproksimaciji srednjeg polja. Ako nam je jedna vrsta naboja puno sporija od druge, možemo ju tretirati kao kulonske statične mete. Taj smo pristup

¹⁸Jednadžbe ipak postaju znatno složenije, i vrijeme rješavanja je vjerojatno znatno dulje.



Slika 2.3: (a) i (b): Relativna razlika u mobilnostima izračunatima u parnoj aproksimaciji i u aproksimaciji srednje koncentracije, u ovisnosti o koncentraciji naboja, p , i snazi energijskog nereda, σ . [126] (c): Mobilnosti dobivene Monte-Carlo simulacijom s uračunatom kulonskom interakcijom (točke), i bez nje (pune linije). [127] Umetak prikazuje rezultate rješavanja glavne jednadžbe (2.8) iz reference [123].

koristili u istraživanju elektron-šupljina rekombinacije u poglavlju 3. Također, nije *svaka* aproksimacija srednjeg polja, tj. srednje koncentracije, ‘kriva’. U simulacijama se obično promatra konačan dio većeg sistema, s cikličkim rubnim uvjetima. Rješenja glavne jednadžbe se tako periodički repliciraju, i mogu poslužiti za opis utjecaja *dalekih* naboja na naboje u onom dijelu prostora koji simuliramo. Greška koju pri tom donosi aproksimacija srednjeg polja je to manja što su sustav, i gustoća naboja, veći. Ovaj pristup poslužiti će, u poglavlju 5, za simulaciju *cijelog* tankoslojnog uređaja u režimu vođenja ograničenog prostornim nabojem.

2.2 Primjenjeni algoritmi

U istraživanjima u sklopu ovog rada, koristila se metoda rješavanja glavne jednadžbe za nalaženje stacionarnog rješenja, kao i vremenske evolucije zaposjednutosti čvorišta na pravilnoj mreži, u aproksimaciji skokova među prvim i drugim susjedima (NNH i NNNH). Stacionarni problemi rješavani su u jednoj i tri dimenzije, u linearnoj granici. Vremenska evolucija računala se za lineariziranu inačicu glavne jednadžbe (2.8), u NNH aproksimaciji. U svim slučajevima prisutna je

jedna vrsta pokretnih naboja. Predstaviti ćemo glavne jednadžbe u obliku koji poprimaju nakon primjene navedenih pojednostavljenja.

Pravilna kubična rešetka omogućuje nam da jednostavno indeksiramo čvorišta njihovim koordinatama: kao indeks služi nam pozicijski vektor čvorišta, \mathbf{r} , izražen u jedinicama konstante rešetke, a . Vektor \mathbf{r} ima oblik $\mathbf{r} = i\hat{\mathbf{x}} + j\hat{\mathbf{y}} + k\hat{\mathbf{z}}$, gdje su i , j i k cijeli brojevi. Ako se ograničimo na skokove među prvim susjedima, jednadžba (2.8) postaje

$$\frac{dn_{\mathbf{r}}}{dt} = \sum_{\mathbf{d}=\hat{\mathbf{x}},\hat{\mathbf{y}},\hat{\mathbf{z}}} \sum_{s=\pm 1} (n_{\mathbf{r}+s\mathbf{d}}(1-n_{\mathbf{r}})P_{\mathbf{r}+s\mathbf{d},\mathbf{r}} + n_{\mathbf{r}}(1-n_{\mathbf{r}+s\mathbf{d}})P_{\mathbf{r},\mathbf{r}+s\mathbf{d}}). \quad (2.9)$$

U gornjoj sumi je šest članova koji odgovaraju skokovima s , i na, čvorišta pomaknuta za $\pm\hat{\mathbf{x}}$, $\pm\hat{\mathbf{y}}$ i $\pm\hat{\mathbf{z}}$, u odnosu na čvorište u \mathbf{r} . Uključimo li i skokove na druge susjede, na desnoj strani jednadžbe (2.9) moramo dodati još dvanaest članova. Jednadžba se može sažeto izraziti:

$$\begin{aligned} \frac{dn_{\mathbf{r}}}{dt} = & \sum_{\mathbf{d}} \sum_{s=\pm 1} (n_{\mathbf{r}+s\mathbf{d}}(1-n_{\mathbf{r}})P_{\mathbf{r}+s\mathbf{d},\mathbf{r}} + n_{\mathbf{r}}(1-n_{\mathbf{r}+s\mathbf{d}})P_{\mathbf{r},\mathbf{r}+s\mathbf{d}}) + \\ & \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{d}_1} \sum_{\mathbf{d}_2 \neq \mathbf{d}_1} \sum_{s_1, s_2 = \pm 1} (n_{\mathbf{r}+s_1\mathbf{d}_1}(1-n_{\mathbf{r}})P_{\mathbf{r}+s_1\mathbf{d}_1,\mathbf{r}} + n_{\mathbf{r}}(1-n_{\mathbf{r}+s_1\mathbf{d}_1})P_{\mathbf{r},\mathbf{r}+s_1\mathbf{d}_1}). \end{aligned} \quad (2.10)$$

Ovdje indeksi \mathbf{d} , \mathbf{d}_1 i \mathbf{d}_2 u sumacijama prolaze kroz jedinične vektore, $\hat{\mathbf{x}}$, $\hat{\mathbf{y}}$ i $\hat{\mathbf{z}}$. Linearni oblici jednadžbi (2.9) i (2.10) dobiju se ispuštanjem $(1-n)$ faktora:

$$\frac{dn_{\mathbf{r}}}{dt} = \sum_{\mathbf{d}=\hat{\mathbf{x}},\hat{\mathbf{y}},\hat{\mathbf{z}}} \sum_{s=\pm 1} (n_{\mathbf{r}+s\mathbf{d}}P_{\mathbf{r}+s\mathbf{d},\mathbf{r}} + n_{\mathbf{r}}P_{\mathbf{r},\mathbf{r}+s\mathbf{d}}) \quad (2.11)$$

i

$$\begin{aligned} \frac{dn_{\mathbf{r}}}{dt} = & \sum_{\mathbf{d}} \sum_{s=\pm 1} (n_{\mathbf{r}+s\mathbf{d}}P_{\mathbf{r}+s\mathbf{d},\mathbf{r}} + n_{\mathbf{r}}P_{\mathbf{r},\mathbf{r}+s\mathbf{d}}) + \\ & \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{d}_1} \sum_{\mathbf{d}_2 \neq \mathbf{d}_1} \sum_{s_1, s_2 = \pm 1} (n_{\mathbf{r}+s_1\mathbf{d}_1}P_{\mathbf{r}+s_1\mathbf{d}_1,\mathbf{r}} + n_{\mathbf{r}}P_{\mathbf{r},\mathbf{r}+s_1\mathbf{d}_1}). \end{aligned} \quad (2.12)$$

Bez razmatranja vevnog nereda, vjerojatnosti preskoka, $P_{\mathbf{r},\mathbf{r}+s\mathbf{d}}$, imaju uz energijsku ovisnost još i eksponencijalni prefaktor koji, zbog ograničenja na daljinu skoka, poprima jednu ili dvije vrijednosti,

$$P_{\mathbf{r},\mathbf{r}+\mathbf{d}} = t_0 \exp(-2a|\mathbf{d}|/\lambda) P(E_{\mathbf{r}} - E_{\mathbf{r}+\mathbf{d}} + U_{\mathbf{r}} - U_{\mathbf{r}+\mathbf{d}}). \quad (2.13)$$

Rešetka čvorišta je nekih konačnih dimenzija $L_x \times L_y \times L_z$ ¹⁹ s periodičkim rubnim uvjetima u bar dva od tri glavna smjera. Periodički uvjeti u y i z smjeru znače da čvorišta s koordinatama $(x, y+mL_y, z+kL_z)$, za proizvoljne cijele brojeve

¹⁹Obično ćemo uzeti $L_x = L_y = L_z$

m i k , predstavljaju jedno te isto čvorište.

U nekim situacijama je zanimljivo pogledati kako se ponašaju jednodimenzionalni sustavi. Jednadžbe su tom slučaju znatno jednostavnije. Za indeksiranje čvorišta na jednodimenzionalnoj rešetki, odnosno *lancu*, dovoljno je koristiti skalarni cjelobrojni indeks i . Uzimajući u obzir samo skokove među prvim susjedima, jednodimenzionalni analog jednadžbe (2.9) je

$$\begin{aligned} \frac{dn_i}{dt} = & n_{i-1} (1 - n_i) P_{i-1,i} - n_i (1 - n_{i-1}) P_{i,i-1} \\ & + n_{i+1} (1 - n_i) P_{i+1,i} - n_i (1 - n_{i+1}) P_{i,i+1}. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Metoda rješavanja sustava jednadžbi razlikuje se ovisno o tome tražimo li stacionarnu distribuciju vjerojatnosti zaposjednuća, ili nas zanimaju tranzijentna svojstva povezana s vremenskom evolucijom distribucije iz nekog polaznog, nestacionarnog, stanja. U prvom slučaju rješava se običan algebarski set jednadžbi, koji dobijemo izjednačenjem $dn/dt = 0$. U slijedećim odjeljcima ću predstaviti načine rješavanja stacionarnog i vremenski ovisnog problema koji su korišteni u ovom radu.

2.2.1 Stacionarni problem

Jednodimenzionalni sistem: eksplicitno rješenje

Jednadžba kontinuiteta (2.14) se može zapisati kao

$$\frac{dn_i}{dt} = j_{i-1} - j_i, \quad (2.15)$$

gdje je j_i struja između čvorišta i i $i + 1$,

$$j_i = n_i (1 - n_{i+1}) P_{i,i+1} - n_{i+1} (1 - n_i) P_{i+1,i}. \quad (2.16)$$

U stacionarnom stanju je $dn_i/dt = 0$, i struja između svaka dva susjedna čvorišta u lancu je jednaka: $j_{i-1} = j_i \equiv j$. Problem se stoga svodi na rješavanje jednadžbi (2.16), uz uvjet $j_i = \text{const}$.

U najjednostavnijem slučaju, kada u sustavu nema nereda, problem je translaciono simetričan i stacionarne koncentracije na svim čvorištima su jednake, $n_i \equiv n$. Problem je, u NNH granici, identičan problemu transporta niz jedan od glavnih smjerova u 3D rešetki bez nereda.²⁰ Stoga rješenja mogu poslužiti za provjeru

²⁰Rješenje za stacionarni transport u jednodimenzionalnom uređenom sustavu se može lako

rezultata 3D simulacija u granici iščezavajućeg nereda. Jednadžba (2.16) postaje

$$j = n(1 - n) \left(1 - \exp \left(-\frac{eFa}{T} \right) \right) P(eFa), \quad (2.17)$$

gdje je vjerojatnost preskoka izražena kao funkcija energijske razlike među čvorištima, $P_{i,i+1} = P(E_i - E_j) = P(eFa)$.²¹ Mobilnost nosioca je gustoća struje podijeljena s gustoćom naboja i iznosom polja,²²

$$\mu = a \frac{j}{nF} = (1 - n) \left(1 - \exp \left(-\frac{eFa}{T} \right) \right) \frac{P(eFa)}{F}. \quad (2.18)$$

Primjetimo da nam se ovisnost o koncentraciji faktorizirala van. Rješenje linearnog problema se tako dobije jednostavnim uklanjanjem faktora $(1 - n)$ iz izraza (2.18).

Odabirom konkretne energijske ovisnosti vjerojatnosti preskoka, $P(\Delta E)$, možemo vidjeti kako mobilnost nosioca ovisi o polju, ako vjerojatnost preskoka slijedi Miller-Abrahamsov, (1.7), malopolaronski, (1.8), ili simetrični izraz, (1.9). Usporedba poljne ovisnosti je prikazana na slici 2.4.

Za stacionarni transport u neuređenom jednodimenzionalnom sustavu, eksplicitno rješenje, tj. eksplicitni izraz za stacionarne koncentracije n_i , u linearnoj granici našao je Derrida. [128] Ovdje predstavljam malo drugačije formulirani izvod, prezentiran u našem radu [129]. Jednadžba (2.16), u svom linearnom obliku, daje rekursijski izraz za koncentraciju na čvorištu $i+1$ iskazanu kroz koncentraciju na čvorištu i . Opetovanim korištenjem rekursijske relacije, može se koncentracija na čvorištu i izraziti pomoću koncentracije na proizvoljnom ishodišnom čvorištu,

$$n_i = q^i e^{-E_i/T} \left(n_0 e^{E_0/T} - j \sum_j^{i-1} \frac{q^{-j}}{P_j} e^{E_j/T} \right). \quad (2.19)$$

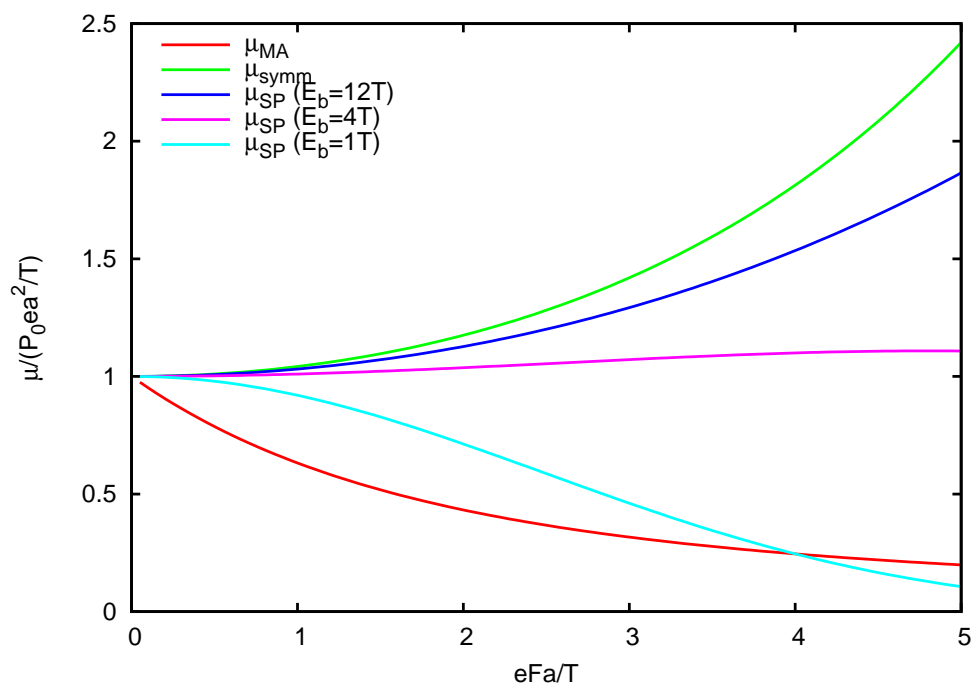
U izrazu (2.19) koristimo pokratu, $q \equiv \exp(eFa/T)$. Bez smanjenja općenitosti, uzmimo da vrijedi $F > 0$, tj. $q > 1$. Uvjet da koncentracije dalekih čvorišta, $n_{i \rightarrow \infty}$, budu konačne, daje izraz za koncentracije nosioca na neograničenom lancu kojim protječe struja j ,

$$n_i = j e^{-E_i/T} \sum_{j=i+1}^{\infty} \frac{q^{i-j}}{P_j} e^{E_j/T}. \quad (2.20)$$

polučiti i bez ograničavanja na skokove među prvim susjedima, no rezultat će u VRH režimu ovisiti o dimenzionalnosti sistema.

²¹Ovdje pretpostavljamo da vjerojatnosti preskoka zadovoljavaju uvjet mikroravnoteže.

²²Treba biti oprezan s jedinicama: koncentracija n u jednadžbama je bezdimenzijska, a struja j izražena u jedinicama inverznog vremena. Pretpostavljamo da je poprečni presjek lanca a^2 , odnosno da je volumen koji odgovara svakom čvorištu a^3 .



Slika 2.4: Poljna ovisnost mobilnosti, normalizirana na jedinicu pri $F = 0$, u uređenom jednodimenzionalnom sustavu. μ_{MA} , μ_{SP} i μ_{symm} su mobilnosti za vjerojatnosti preskoka koje slijede Miller-Abrahamsov, malopolaronski i simetrični izraz. Energija polaronskog vezanja od $E_b = 12T$ odgovara približno 0.3 eV pri sobnoj temperaturi.

Ovaj izraz se koristi kao polazište za analitički izračun u poglavlju 4. Detaljan izvod izraza (2.19) i (2.20), kao i rješenje za stacionarni transport na konačnom, zatvorenom lancu, nalaze se u dodatku B.

Rješavanje višedimenzionalnih sistema

Rješenje stacionarnog problema u dvo- ili tro- dimenzionalnoj rešetki neće se moći napisati u eksplicitnom obliku poput (2.19). Potrebno je numerički, *nekim* algoritmom, riješiti linearni sustav glavnih jednadžbi. Rješenje linearnog problema je određeno do na proizvoljni multiplikativni faktor, koji može biti zadan rubnim uvjetima, ukoliko npr. imamo postulirani prtok naboja kroz neku od graničnih ploha. U zatvorenom sistemu, u kojem je tok struje uzrokovan periodičkim rubnim uvjetima, potrebno je, za primjenu numeričkih metoda, multiplikativni faktor precizirati - npr. postuliranjem konkretne koncentracije na nekom, proizvoljnom, čvorištu.

Važno olakotno svojstvo linearnog sustava jednadžbi kojeg želimo riješiti je da je matrica sustava *rijetka* (eng. *sparse*), što znači da je velika većina njenih

nedijagonalnih elemenata jednaka nuli. Lako možemo vidjeti da će se, za tro-dimenzionalnu rešetku, sa skokovima samo među prvim susjedima, u svakom retku ili stupcu matrice pojavljivati točno šest nedijagonalnih elemenata različitih od nule - bez obzira na dimenzije matrice, odnosno simulirane rešetke. Razvoj učinkovitih algoritama za rješavanje velikih sustava rijetkih linearnih jednadžbi predstavlja zasebnu domenu matematike. Rezultat tog razvoja su optimizirani algoritmi sadržani u gotovim programskim paketima. [130] Konkretni algoritamski paket, koji smo koristili unutar našeg simulacijskog programa ‘INJEKCIJA’, je paket ‘PARDISO’, kojeg su razvili Schenk i Gärtner.²³ [133,134]

Vrijeme potrebno za rješavanje sustava jednadžbi tim paketom ovisi o veličini simulirane rešetke. Za rešetku od 60^3 čvorišta, vrijeme izvršavanja, na modernom stolnom računalu, je oko deset minuta. Naši testovi su pokazali da to vrijeme raste otprilike kvadratno s brojem jednadžbi u sustavu, dakle sa šestom potencijom linearne dimenzije simulirane rešetke. Simulacija znatno većih rešetki je zbog toga nepraktična.

Stacionarno rješenje glavnih jednadžbi za skočni transport se može naći i na drugi način, bez upotrebe generalnih algoritama za rješavanje rijetkih sistema. Difuzijski sistemi imaju svojstvo da im je, ako su im rubni uvjeti stalni, fiksna točka evolucije u vremenu istodobno i stacionarno rješenje. Drugim rječima, stacionarno rješenje je konačni proizvod dovoljno dugotrajne vremenske evolucije iz proizvoljnog neravnotežnog stanja. Na taj način, ubrzanom evolucijom, rješavanje nelinearni stacionarni problem u poglavlju 5.

2.2.2 Vremenski ovisan problem

Zanima nas evolucija sistema opisanog vremenski ovisnim zaposjednućima čvorišta, $n_i(t)$. Stohastički skočni transport opisan je dinamikom prvog reda,²⁴ što znači da je dovoljno znati polaznu distribuciju $n_i(0)$ da bi se predvidjela distribucija u bilo kojem kasnijem trenutku $n_i(t > 0)$. Evolucija je određena glavnim jednadžbom (2.2). Osnovni postupak numeričke evolucije koncentracija, $n_i(t)$, je računanje promjena koncentracije, Δn_i , tokom nekoga malog, ali konačnog vremenskog intervala, Δt , čime se nalaze nove koncentracije, $n_i(t + \Delta t) = n_i(t) +$

²³‘PARDISO’ paket primjenjuje tzv. direktnu metodu rješavanja, LU-rastavom matrice sustava na gornju i donju trokutastu matricu, nakon čega slijedi elementarni korak eliminacije i supstitucije. Za brz LU-rastav potrebno je ‘pametno’ napraviti analizu povezanosti sustava i njegovu particiju, za što se, u ‘PARDISO’ paketu, koristi tzv. ‘METIS’ algoritam. [131] Za pivotačenje sustava jednadžbi, koje je potrebno za numeričku stabilnost konačnog koraka eliminacije i supstitucije, koristi se Bunch-Kauffmannova metoda. [132]

²⁴Tj. prisutne su samo prve derivacije koncentracija n_i po vremenu u jednadžbi gibanja.

POGLAVLJE 2. METODE IZRAČUNA EL. RASPODJELA

Δn_i . Uzastopno ponavljajući tu proceduru, počevši od zadane polazne distribucije $n_i(0)$, dobijamo aproksimativne iznose koncentracija u sistemu u sukcesivnim vremenima. Preciznost aproksimacije očit ovisi o veličini vremenskog koraka Δt . O veličini koraka, ali i o izboru *evolucijskog algoritma* - načina na koji ćemo računati Δn_i - ovisi i numerička stabilnost rješenja.

Kod numeričke integracije jednadžbi gibanja, vremenska derivacija u glavnoj jednadžbi zamjenjuje se konačnom razlikom, $dn_i/dt \rightarrow \Delta n_i/\Delta t$. Zamjenom dobijamo *eksplicitnu* formulu za Δn_i ,

$$\Delta n_i = \Delta t \sum_{j \neq i} (n_j(t) P_{ji} - n_i(t) P_{ij}). \quad (2.21)$$

Korištenje te formule za vremensku evoluciju koncentracija zove se *eksplicitnom* metodom. Vidimo da će promjena u koncentracijama rasti linearno s veličinom vremenskog koraka. Ako koncentracija na nekom mjestu ima negativni trend, odabirom dovoljno velikog Δt možemo dobiti nefizikalni rezultat da nam je u slijedećem koraku koncentracija na tom mjestu *negativna*. Također, ako rješavamo nelinearni problem s istomjesnim odbijanjem, dovoljno velik pozitivni Δn_i dovesti će do koncentracije n_i veće od jedan. Numerička stabilnost algoritma tako potrebuje vremenski korak manji od neke kritične vrijednosti, određene tzv. von Neumannovom analizom stabilnosti (vidi *Numerical Recipes* [116]). Glavna jednadžba na pravokutnoj rešetki se može izraziti kao aproksimacija, konačnim razlikama, driftno-difuzijske diferencijalne jednadžbe, za koju je ta analiza provedena. Izražen preko vjerojatnosti preskoka, P_{ij} , uvjet stabilnosti se svodi na

$$\Delta t < \min_{ij} \frac{1}{P_{ij} + P_{ji}}. \quad (2.22)$$

Dakle, maksimalni vremenski pomak u eksplicitnoj metodi određen je najvećom vjerojatnošću preskoka u rešetki.

Nešto složenija, *implicitna*, metoda nema problema s numeričkom nestabilnošću kod linearnog problema, i dozvoljava, u principu, proizvoljno velike vremenske korake. Sastoji se u dodatnoj zamjeni koncentracija $n_i(t)$, na desnoj strani jednadžbe (2.21), s njihovim *budućim* vrijednostima, $n_i(t + \Delta t) = n_i(t) + \Delta n_i$:

$$\Delta n_i = \Delta t \sum_{j \neq i} ((n_j(t) + \Delta n_j) P_{ji} - (n_i(t) + \Delta n_i) P_{ij}). \quad (2.23)$$

Da bi se našlo implicitne promjene Δn_i , potrebno je riješiti sistem linearnih jed-

nađžbi (2.23). Razlog stabilnosti implicitne metode je taj što jednadžba (2.23) daje promjene Δn_i koje odgovaraju eksplicitnom pomaku *unatrag* u vremenu, iz buduće distribucije $n_i(t + \Delta t)$. Ako je trenutno stanje sistema fizikalno smisljeno (dakle, $n_i(t) \geq 0$), biti će i buduće stanje, iz kojeg je unatrag evoluiralo. Zbog svoje stabilnosti, implicitna metoda je korištena za simulaciju vremenske evolucije uređaja, u poglavlju 5.

Treba primjetiti nekoliko stvari u vezi implicitne metode:

(I) Iako je primjenom implicitne metode osigurana stabilnost vremenske evolucije, preciznost proračuna vremenske putanje sustava je i dalje određena veličinom vremenskog koraka Δt . Kriterij (2.22) određuje karakterističnu vremensku skalu sustava.

(II) Sistem jednadžbi (2.23) za promjene Δn_i je jednake složenosti kao i sistem glavnih jednadžbi za ekvivalentni stacionarni problem. Računati svaki vremenski korak PARDISO algoritmom bilo bi nepraktično. Stoga je uobičajeni pristup aproksimativno rješavanje, podjelom sustava na brzo rješive dijelove koji se ‘evoluiraju’ jedan za drugim. Numerička stabilnost je pritom očuvana jer se dijelovi pojedinačno rješavaju implicitno. U simulacijskom kodu VREVUR koristi se metoda rješavanja ‘po smjerovima’ (eng. *alternate-direction-implicit method* = ADI).

(III) Numerička stabilnost je osigurana dokle god se sustav implicitnih jednadžbi rješava egzaktno - bilo cijeli, bilo po dijelovima. Kada to nije slučaj, npr. kada aproksimativnom metodom rješavamo nelinearni problem, korištenje prevelikih koraka Δt može dovesti do nestabilnosti.

Implicitni korak u jednoj i više dimenzija

U jednodimenzionalnom slučaju, rješavamo li glavnu jednadžbu u granici skokova među prvim susjedima, impliciranje linearnog problema, jed. (2.23), proizvodi tridijagonalni sustav jednadžbi koji se brzo rješava pomoću Sherman-Morrisonove formule. [116] Detalji su navedeni u dodatku C.1.

Krenemo li od nelinearne glavne jednadžbe (2.14), implicitni sustav jednadžbi će sadržavati i kvadratne članove $\Delta n_i \Delta n_{i+1}$. Zanimarimo li ih, dobijamo linearizirani sustav jednadžbi koji je ponovo tridijagonalan. Ovakav linearizirani sustav, koji proizvodi aproksimativno implicitno rješenje, implementiran je u VREVUR programu, u sklopu metode evolucije ‘po smjerovima’ (vidi dalje). Strogu matematičku analizu stabilnosti nismo proveli, no u praksi se pokazalo da je kritična

veličina vremenskog koraka, iznad koje dolazi do nestabilnosti, mnogo veća²⁵ od vrijednosti (2.22) koja ograničava eksplicitnu metodu. Detalji lineariziranog problema, kao i napomene o njegovoj - više ne apsolutnoj - stabilnosti, nalaze se u dodatku C.1.

Vremenska evolucija koncentracija u trodimenzionalnoj rešetci, u granici skokova među prvim susjedima dana je jednačbom (2.11) u linearnom, i jednačbom (2.9) u nelinearnom, slučaju. Rješavanje odgovarajućih implicitnih sustava jednačbi za konačni vremenski pomak je nepraktično (vidi primjedbu na str. 61). U takvim slučajevima, koji se često pojavljuju pri rješavanju parcijalnih diferencijalnih jednačbi s početnim uvjetima, obično se primjenjuje tzv. pristup *razdiobe operatora*. Metoda implicitne evolucije ‘*po smjerovima*’ (ADI) je jedna varijanta tog pristupa, koja se obično koristi pri evoluciji difuzijskih jednačbi. [116]

Neka imamo diferencijalnu jednačbu u vremenu oblika

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum_{\alpha} f_{\alpha}(\mathbf{n}), \quad (2.24)$$

gdje su nam $f_{\alpha}(\mathbf{n})$ neke funkcije koncentracija na više čvorišta. Pretpostavimo da znamo jednostavno riješiti implicitni problem za svaku od jednačbi

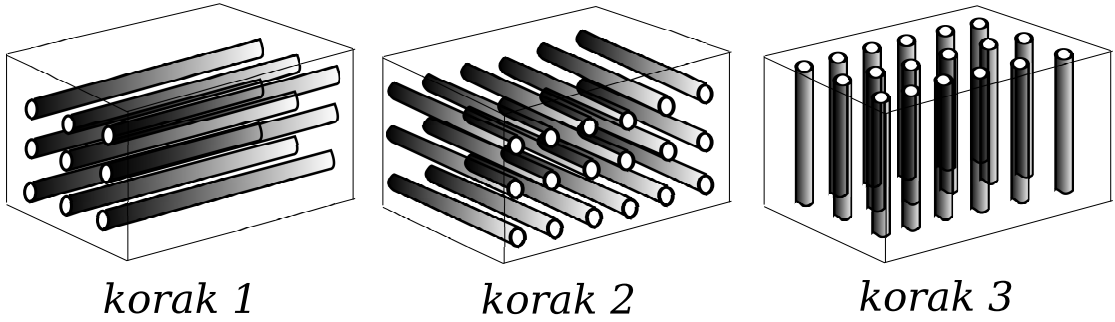
$$\frac{\Delta n_i}{\Delta t} = f_{\alpha}(\mathbf{n} + \Delta \mathbf{n}), \alpha = 1, \dots, N. \quad (2.25)$$

Evolucija sistema (2.24), tokom vremena Δt , se može aproksimativno provesti sukcesivnim računanjem promjena Δn_i za pojedine jednostavnije probleme (2.25), s istim vremenskim korakom Δt . Konkretno, u trodimenzionalnom sustavu, u kojem su dozvoljeni samo skokovi između prvih susjeda, glavna jednačba se može izraziti u obliku (2.24), kao zbroj doprinosa skokova u x, y i z smjerovima. Evolucija trodimenzionalnog sustava se svodi na rješavanje jednodimenzionalnih problema ‘*po smjerovima*’ (slika 2.5). Detalji ADI algoritma, zajedno s optimizacijama s kojima je implementiran u VREVUR programu, nalaze se u dodatku C.2.

2.2.3 Simulacija uređaja

Pokazali smo kako se modelira elektronski transport *unutar* neuređenog sredstva. No elektroni i šupljine u organski materijal, ako nisu nastali svjetlosnim pobuđenjem, morali su doći izvana. Da bismo uspostavili vezu s mjerljivom stvarnošću moramo u nekoj fazi uzeti u obzir organski uređaj u cjelini. Uz, moguće

²⁵Od ~ 10 do preko 1000 puta veća, ovisno o prosječnoj koncentraciji naboja u simulaciji i o jačini energijskog nereda.



Slika 2.5: Ilustracija implicitne evolucije po ‘smjerovima’. Prikazani su lanci na kojima algoritam nezavisno računa promjene, Δn_i , tokom tri potkoraka, na $6 \times 3 \times 3$ rešetki.

višeslojni, film tu su i elektrode i baterija. Ponašanje cijelog uređaja obično se proučava pomoću jednodimenzionalnih efektivnih simulacija. Takve simulacije promatraju prosječnu koncentraciju nosioca naboja $n(x)$ u ovisnosti o dubini x u filmu. Raspodjela naboja po dubini filma određivati će raspodjelu električnog polja, $F(x)$, i potencijala, $U(x)$, kroz uređaj,

$$F(x) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon} + \frac{e}{\varepsilon} \int_0^x n(x) dx, \quad (2.26)$$

$$U(x) = \int_0^x F(x) dx. \quad (2.27)$$

Evolucija raspodjele naboja unutar filma biti će određena driftnom i difuzijskom strujom, parametriziranim mobilnošću μ i ‘konstantom’ difuzije D ,

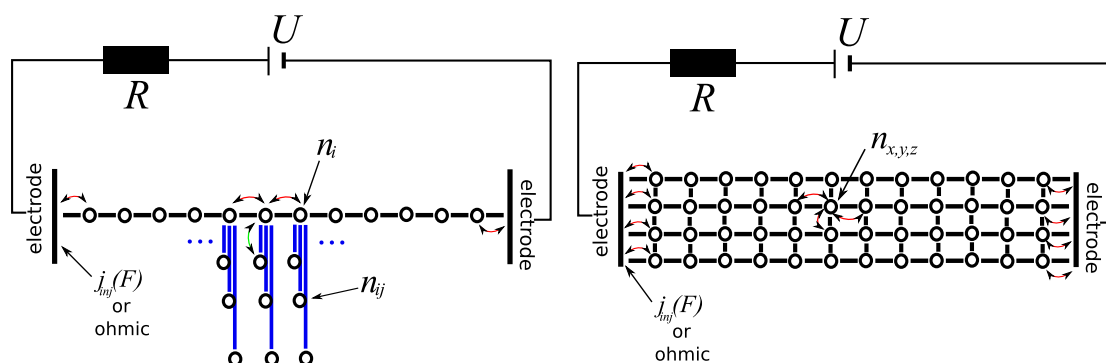
$$j(x) = n(x)\mu(F(x), n(x))F(x) - \frac{dn(x)}{dt}D(n(x), F(x)). \quad (2.28)$$

Jednadžba kontinuiteta za naboj je

$$\frac{dn(x)}{dt} = \frac{dj(x)}{dt}. \quad (2.29)$$

Prijenos naboja s elektroda u organski film, i obratno, se u simulacijama tretira na razne načine, jedan od kojih je specificiranjem injekcijske karakteristike, $j(0) = j_{inj}(\sigma_0, n(0))$. Elektrode su priključene na naponski izvor; uvjet da ukupni pad napona u filmu debljine L odgovara vanjskom naponu, $U_{tot} = U(L)$, odrediti će gustoću naboja na elektrodama, σ_0 i σ_L :

$$F(0) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon}, \quad (2.30)$$



Slika 2.6: Shema uređaja - tankoslojnog filma s elektrodama spojenim na bateriju napona U - kakvog ga vidi MOLED (lijevo) i trodimenzionalna simulacija (desno).

$$F(L) = -\frac{\sigma L}{\varepsilon}. \quad (2.31)$$

Navedene jednadžbe opisuju uređaj u kojem je, u unutrašnjosti organskog filma, prisutna jedna vrsta nosioca. Simulacije uređaja od praktičnog, industrijskog interesa, promatrati će distribuciju po dubini obje vrste nosioca, uzimajući u obzir i njihovu rekombinaciju ili generaciju svjetlom. Jednadžbe modela postaju time složenije. [44, 135, 136]

MOLED program, [43, 44] osim za simulaciju transporta kroz jednodimenzionalne sisteme - lance i prstenove - može služiti i za simulaciju cijelog tankoslojnog uređaja, na način u biti identičan gore opisanom²⁶ (vidi sliku 2.6 lijevo). Naš program za trodimenzionalnu vremensku simulaciju transporta, VREVUR, također dozvoljava simulaciju cijelog uređaja, na vrlo sličan način, ali samo s jednom vrstom nosioca (slika 2.6 desno).

Vremenska evolucija se u oba spomenuta koda izvodi opetovanim ponavljanjem slijedećih koraka:

- Izračuna se profil elektrostatskog potencijala $U(x)$ u uređaju iz raspodjele naboja unutar uređaja i na elektrodama.
- Izračunaju se vjerojatnosti preskoka među čvorištima, modificirane elektrostatskim potencijalom $U(x)$.
- Evoluira se distribucija naboja unutar uređaja implicitnom metodom, za neki vremenski korak Δt . MOLED u ovom koraku evoluira distribucije i elektrona i šupljina, dozvoljavajući i njihovu rekombinaciju, te zatočavanje i oslobađanje iz zamki kao odvojeni podkorak.

²⁶Originalno je program i razvijen u tu svrhu.

2.2. PRIMJENJENI ALGORITMI

- Simulira se prijenos naboja između elektroda i organskog materijala tokom vremena Δt .
- Dio naboja se prenese s jedne na drugu elektrodu, kroz vanjski krug, pod utjecajem naponskog izvora. Količina prenesenog naboja, podijeljena s Δt , daje struju u vanjskom krugu.

Algoritam u biti koristi pristup razdiobe operatora (vidi str. 212), jer evoluciju složenog sistema (baterija, elektrode, organski film) provodi po dijelovima. U dodatku D su detaljnije opisani navedeni koraci kroz koje MOLED i VREVUR prolaze.

3

Rekombinacija na granici dva organska medija

Rad izložen u ovom poglavlju, a objavljen u članku [137], vezan je za problem ispravnog tretmana elektronsko-šupljinske rekombinacije u dvo-slojnim i višeslojnim OLED-ima. Problem ima dva lica: jedno je pitanje kako izrazito anizotropna okolina na spoju dva medija utječe na učinkovitost procesa. Veličina od interesa je bimolekularna stopa rekombinacije, ili, alternativno, rekombinacijski udarni presjek. Drugo pitanje je koji faktori utječu na balans ekscitona i ekscipleksa nastalih pri procesu rekombinacije.

Pitanja su prethodno promatrana odvojeno. Ovdje smo pokazali da se, bar dijelom, mogu objediniti, te da se neki od odgovora mogu zajedno naći unutar jednostavnog modela. Pokazali smo da prisutnost granične površine povećava rekombinacijski udarni presjek redovima veličine. Također, postoji optimalni raspon radnih parametara, unutar kojega se rekombinacija odvija pretežno u eksciton-skom kanalu. Pokazali smo da se, i kod niskih barijera, formacija molekularnog ekscitona odvija skoro isključivo iz ekscipleksnog stanja na granici. Istražili smo i utjecaj hrapavosti granične površine, te utjecaj energijskog nereda u materijalu, na vjerojatnost rekombinacije u pojedinom kanalu.

3.1 Pozadina

U prvom dijelu poglavlja predstaviti ću problem, te izložiti pristupe i rezultate drugih autora na koje se naši nadovezuju.

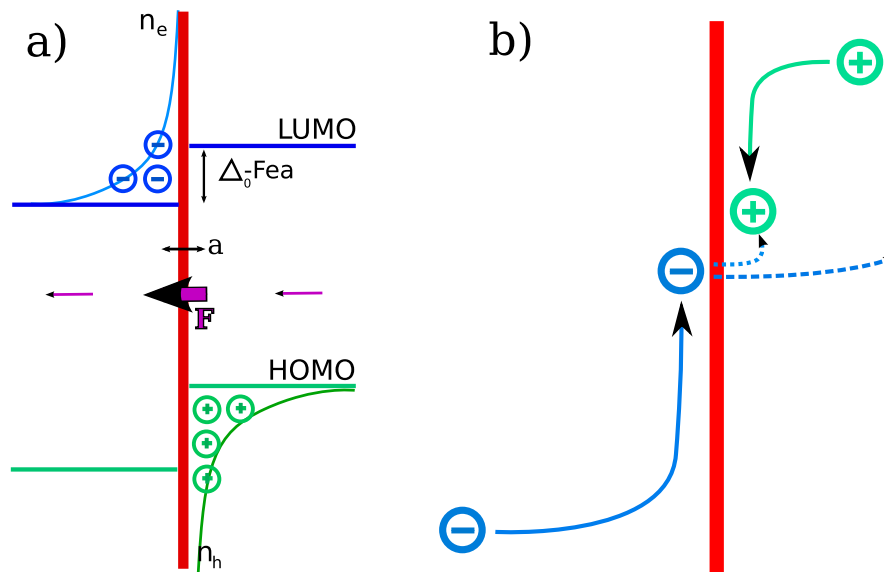
3.1.1 Rekombinacija u OLED-ima, kako ju vide 1D modeli

Prednost dvoslojnih OLED-a nad jednoslojnim je u lakom postizanju veće rekombinacijske učinkovitosti, tj. povećanog udjela injektiranog naboja koji se uspijeva rekombinirati u uređaju. U jednoslojnim OLED-ima potrebno je postići balansiranu injekciju elektrona s katode i šupljina s anode. U suprotnom, višak jedne vrste nosioca tvoriti će tamnu struju. Nadalje, čak i u slučaju savršeno izjednačene injekcije obje vrste nosioca, nezanemariv dio njih će stići do suprotne elektrode izbjegavši rekombinaciju, ako je rekombinacijski udarni presjek malen. Uza sve to, ako se mobilnosti elektrona i šupljina znatno razlikuju, što je čest slučaj, rekombinacija će se događati uglavnom u blizini elektrode koja injektira sporije nosioce. Tada dolazi do dodatnih gubitaka zbog neradijativnog gašenja ekscitona na elektrodi.

Problem istodobnog balansa injekcijskih struja i mobilnosti nosioca izbjegnut je u dvoslojnom dizajnu, gdje nakupljanje nosioca na granici dva sloja služi kao regulator različitih injekcijskih učinkovitosti. Rekombinacijska zona je pomaknuta na strogu blizinu granične plohe, daleko od elektroda. Pokazuje se također, što u početku nije bilo shvaćeno, da se i rekombinacijski presjek na granici znatno povećava. Da bi došlo do nakupljanja nosioca na granici dva materijala ona mora biti tzv. druge vrste, što znači da i LUMO i HOMO energijski nivo u jednom materijalu mora biti viši nego u drugom. U tom slučaju energijska barijera, koju predstavlja razlika HOMO energija, spriječava šupljine da lako prijeđu iz prvog u drugi materijal, dok analogna barijera, razlika LUMO energija, otežava prijelaz elektrona iz drugog u prvi materijal. Niža od dviju barijera, označimo je s Δ_0 , određuje smjer i brzinu transporta nosioca kroz granicu dva materijala.

Sve poznate jednodimenzionalne efektivne simulacije uređaja tretirale su¹ nakupljanje naboja, prijelaz kroz granicu i rekombinaciju na esencijalno isti način. [44, 135, 136, 138] Struja pojedine vrste nosioca kroz granicu određena je skočnom vjerojatnošću u kojoj se pojavljuje energijska barijera, koja odgovara razlici LUMO, odnosno HOMO, energija u dva sloja. Općenito, ta vjerojatnost će biti znatno niža od vjerojatnosti skoka unutar bilo kojeg od materijala, zbog čega dolazi do povećanja koncentracije dvije vrste nosioca na suprotnim stranama granične plohe u stacionarnom stanju. Visoke koncentracije, reda 10^{-2} po molekuli/segmentu,

¹Situacija se u međuvremenu, od objave našeg rada, i radova ostalih autora predstavljenih u ovom poglavlju, vjerojatno promijenila. MOLED je, bar u internim verzijama, izmijenio svoj tretman rekombinacije na graničnim slojevima, u skladu s uvidom dobivenim iz trodimenzionalnih simulacija.



Slika 3.1: (a): Granica dva materijala u aproksimaciji srednjeg polja i koncentracije. Gomilanje elektrona i šupljina na granici, u ‘kondenzatorskoj’ geometriji, uzrokuje polje, F , na granici, koje je mnogo jače nego u ostatku materijala. Polje pak uzrokuje sniženje energijske barijere, $\Delta_0 \rightarrow \Delta_0 - eFa$. (b): Prikaz *koreliranog* gibanja točkastih nosioca u blizini heterogranice, zanemarenog u prethodnoj slici. Blizina šupljine olakšava elektronu prijelaz granice i rekombinaciju (crtkane strelice).

vode na znatno pojačano električno polje, od par MV/cm, na samoj granici, koje uzrokuje efektivno sniženje barijere (slika 3.1 (a)). U jednodimenzionalnim simulacijama se, bez iznimke, provodi aproksimacija srednjeg polja: *prosječne* koncentracije nosioca ispred i iza granične plohe određuju *prosječno* polje okomito na plohu, koje onda mijenja vjerojatnost prolaska za sve nosioce. Ovdje možemo uočiti prvi problem: naboji su lokalizirani, a njihove koncentracije, do $\sim 10^{-2}$ po molekuli/segmentu, čak ni na granici nisu dovoljno velike da bi aproksimacija srednjeg polja bila uvjerljiva: elektron s jedne strane granične plohe neće vidjeti konfiguraciju šupljina s druge strane kao ravnomjerno pozitivno nabijeni zid.² Stoga, iako je jasno da će nakupljanje naboja znatno izmijeniti lokalne elektrostatske uvjete na granici i tako olakšati prijelaz, uključivanje tog učinka kroz homogeno srednje polje predstavlja vrlo grubu aproksimaciju.

Transport kroz energijsku barijeru je simuliran Monte-Carlo metodom u slučaju monopolarnih granica.³ [139] Glavni rezultat je da kulonsko odbijanje među nabo-

²Također neće ni druge elektrone sa svoje strane granične plohe vidjeti kao ravnomjerno negativno nabijeni sloj.

³Tj. granica kod kojih je prisutna samo jedna vrst nosioca, odnosno samo jedna vrst nosioca se nakuplja u većoj mjeri zbog energijske barijere, pa se prisutnost druge vrste, i eventualna

POGLAVLJE 3. REKOMBINACIJA NA GRANICI

jima povećava tok kroz graničnu plohu, u odnosu na srednjepoljno predviđanje. Drugi rezultat je da iznosi struja, pri danoj gustoći naboja, ne ovise bitno o obliku izraza za vjerojatnost preskoka (Miller-Abrahamsov, malopolaronski ili simetrizirani) koji se koristi.

U jednodimenzionalnom opisu, samo jedna vrst nosioca - ona za koju je barijera, Δ_0 , niža - će u znatnijoj mjeri difundirati na drugu stranu. U molekularnim slojevima s te strane granične plohe, u kojima su obje vrste naboja prisutne u znatnijoj koncentraciji, n_e i n_p , doći će do njihove rekombinacije. Jednodimenzionalne simulacije taj proces uključuju kroz Langevinov model (vidi odjeljak 3.1.2), [140, 141] koji pretpostavlja rekombinaciju u homogenom mediju. Glavna jednažba za promjenu u vremenu koncentracije elektrona i šupljina, u pojedinom sloju i , sadržavati će dodatni bimolekularni rekombinacijski član,

$$\left(\frac{dn_{e,i}}{dt}\right)_{rec} = \left(\frac{dn_{p,i}}{dt}\right)_{rec} = -\gamma_L n_{e,i} n_{p,i}, \quad (3.1)$$

gdje je γ_L Langevinova stopa rekombinacije. Ovdje iskrsava drugi, značajniji problem u načinu na koji jednodimenzionalne simulacije tretiraju transportni i rekombinacijski proces na granici dva sloja. Pretpostavlja se da se *neposredno* uz graničnu plohu rekombinacija odvija u uvjetima koji odgovaraju homogenom materijalu. Rekombinacija se predstavlja kao nezavisan proces, nepovezan s prijelazom nosioca kroz granicu, kojeg se tretira u aproksimaciji srednjeg polja. No ako naboji prilikom prijelaza ‘vide’ jedni druge kao međusobno raspoznatljive objekte, umjesto kao ravnomjerno razmazan nabijeni ‘puding’, njihove pozicije nakon prijelaza se ne mogu uslučajiti i iznova opisati srednjom distribucijom n_i u računu rekombinacijskog procesa: naboji će biti *korelirani* (slika 3.1 (b)).

Dodatni nedostatak navedenih 1D modela je što ne pokrivaju mogućnost stvaranja ekscipleksa na granici slojeva. Ovaj nedostatak je vjerojatno posljedica fokusa pojedinih simulacija na specifične probleme od interesa, u kojima se ekscipleksna rekombinacija nije eksperimentalno pojavljivala kao značajni faktor. Ekscipleksna rekombinacija se naime može, u aproksimaciji srednjeg polja, uključiti u 1D modele kroz dodatni član u glavnoj jednažbi,

$$\left(\frac{dn_{e,i}}{dt}\right)_{plex} = \left(\frac{dn_{p,i+1}}{dt}\right)_{plex} = -\gamma' n_{e,i} n_{p,i+1}, \quad (3.2)$$

gdje su i i $i + 1$ indeksi slojeva u različitim materijalima koji tvore granicu, a

rekombinacija, mogu zanemariti.

γ' vjerojatnost formacije ekscipleksnog stanja. No, i kad uključimo taj član u jednadžbe jednodimenzionalnih modela, ostaje nam fundamentalni problem ovog aproksimativnog pristupa: prijelaz kroz graničnu plohu, stvaranje ekscitona u pojedinom materijalu, kao i stvaranje ekscipleksa na samoj granici tretiraju se kao posve *nezavisni* procesi.

3.1.2 Rekombinacija u homogenom materijalu i na granici dva sloja

Langevinov model

Langevin je prvi, 1903., našao izraz za brzinu rekombinacije elektrona i šupljina u homogenom mediju, u nebalističkoj (driftnoj) granici. [140] Ta granica pretpostavlja da je slobodni put nosioca mnogo manji od termalnog kulonskog radijusa⁴ elektrona i šupljine, $r_C = e^2/4\pi\epsilon T$. Privlačenje elektrona i šupljine tada direktno određuje, kroz mobilnost, njihove brzine, i stopa rekombinacije se može naći rješavanjem driftno-difuzijske jednadžbe za tok jedne vrste naboja u električnom potencijalu drugog naboja. Jedan naboj možemo fiksirati, jer se, zbog homogenosti prostora, obostrano približavanje dva suprotna naboja, s mobilnostima μ_e i μ_p , može prikazati kao približavanje jednog *pokretnog* naboja, s reduciranom mobilnošću $\mu' = \mu_e + \mu_p$, k drugom koji je *nepokretan*. Gustoća struje pokretnog naboja imati će samo radijalnu komponentu,

$$j(r) = -\mu'n(r)\frac{e}{4\pi\epsilon r^2} - D'\frac{dn(r)}{dr}. \quad (3.3)$$

Ako su mobilnost i difuzijska konstanta neovisne o polju, stacionarni tok struje, $\Phi = 4\pi r^2 j(r) = \text{const}$, je ostvaren za ravnomjernu koncentraciju pokretnog naboja, $n(r) = n$. Činjenica da nema koncentracijskog gradijenta, dakle, da difuzija ne igra ulogu u Langevinovoj rekombinaciji, je direktna posljedica trodimenzionalnosti prostora. Ako se naboji dimenzijski ograniče, to više neće biti slučaj. Ukupni tok struje, $\Phi = \gamma_L n$, određuje Langevinovu bimolekularnu stopu rekombinacije,

$$\gamma_L = \frac{e}{\epsilon} (\mu_e + \mu_p). \quad (3.4)$$

U Langevinovom modelu nije prisutno vanjsko električno polje, no Onsager je pokazao da se rekombinacijska konstanta, γ_L , ne mijenja u prisusustvu vanjskog

⁴Udaljenost na kojoj je iznos elektrostatskog potencijala točkastog naboja jednak prosječnoj termalnoj energiji.

potencijala, ako su mobilnost i difuzijska konstanta neovisni o polju. [141]

Gledamo li jedne od nosioca kao mete, u struji druge vrste nosioca, učestalost uhvata, u izrazu (3.4), može se izraziti u terminima udarnog presjeka:

$$\gamma_L n_e n_p = j_e \sigma_L n_p = j_p \sigma_L n_e, \quad (3.5)$$

pri čemu nam je struja formalno određena poljem, ali s reduciranom mobilnošću, $j_e = n_e \mu' F$. Kako γ_L ne ovisi o vanjskom polju, F , ovako postavljen, *Langevinov* udarni presjek će biti obrnuto proporcionalan F ,

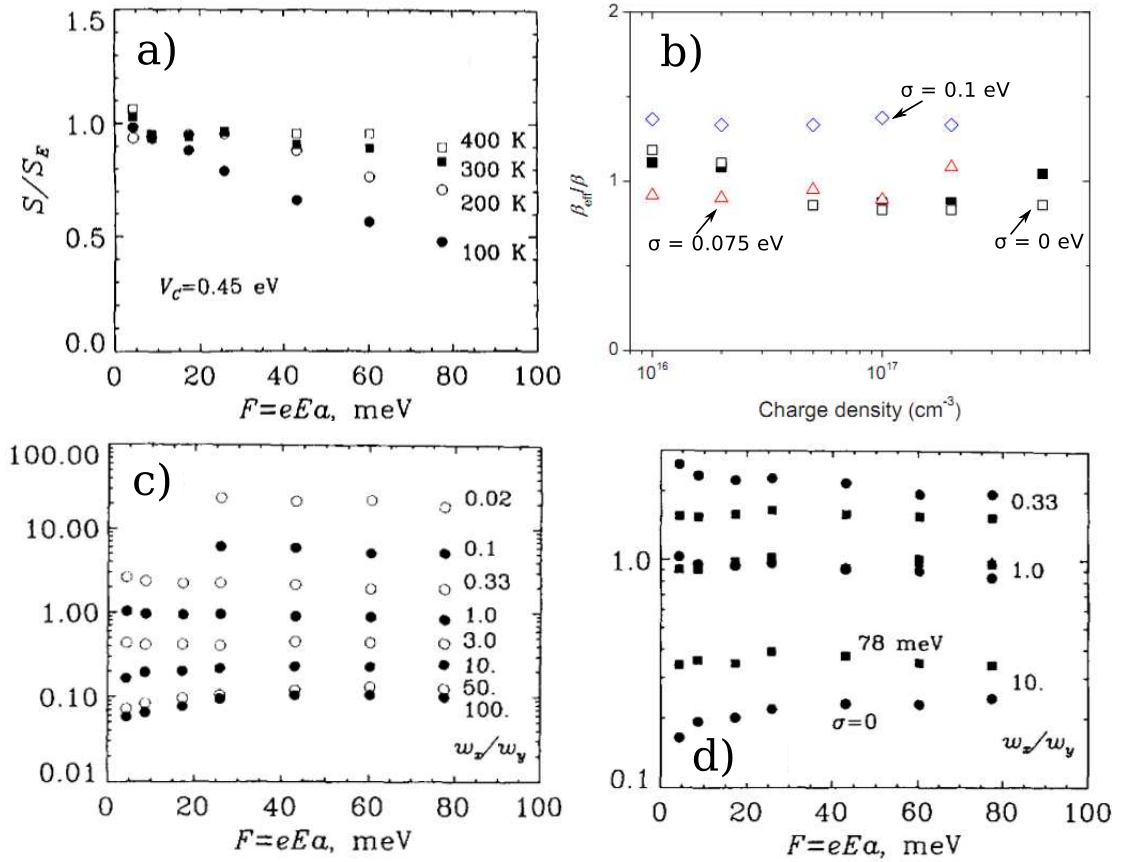
$$\sigma_L = \frac{\gamma_L}{F} = \frac{(\mu_e + \mu_p) e}{\varepsilon F}. \quad (3.6)$$

Rekombinacija u anizotropnom i neuređenom mediju

Langevinov izraz se redovito upotrebljava za izračun rekombinacijske struje u organskom materijalu, pa tako i na granici dva materijala. Ispravnost izraza počiva na pretpostavci da su mobilnost i difuzijska konstanta neovisni o polju. Također se pretpostavlja da je medij homogen na skalama kulonskog termalnog radijusa, r_C , koji u organicima na sobnoj temperaturi iznosi oko 2 nm. U organskim materijalima u pravilu vrijedi Pool-Frenkelova ovisnost mobilnosti o polju, a na mikroskopskoj razini prisutan je izražen energijski nered. Jačina tog nereda je nekoilko puta veća od $k_B T$ na sobnoj temperaturi. Ponašanje udarnog presjeka za rekombinaciju, u ovisnosti o jakosti polja, temperaturi, jakosti nereda i njegovoj anizotropiji, istražili su Garstein, Conwell i Rice, kroz Monte-Carlo simulacije. [142]

Postav njihove simulacije u mnogočemu je sličan postavu koji smo kasnije i mi koristili. Polazi se od pravilne rešetke čvorišta s nepokretnim nabojem, šupljinom, fiksiranim u sredini. Pokretni naboji, elektroni, puštaju se pojedinačno u rešetku, po kojoj se stohastički pomjeraju pod utjecajem homogenog vanjskog polja u x smjeru i kulonskog potencijala centralne šupljine. U y i z smjeru postavljeni su periodički rubni uvjeti. Elektroni se uklanjaju iz rešetke ako dođu na mjesto na kojem je šupljina, ili ako dođu do $x = x_{max}$ graničnog sloja rešetke. Omjer uhvaćenih i odbjeglih elektrona određuje udarni presjek.

Autori nalaze da se, u izotropnom slučaju, omjer udarnog presjeka i Langevinove vrijednosti $\sigma(F)/\sigma_L(F)$ raste s poljem za Miller-Abrahamsov oblik vjerojatnosti preskoka, a pada za simetrični oblik (slika 3.2 (a)). Ovo ponašanje je suprotno od načina na koji se s poljem mijenja mobilnost kod tih oblika vjerojatnosti preskoka (vidi sliku 2.4), i može se protumačiti kao *poljem-inducirana*



Slika 3.2: (a), (c) i (d): Omjer udarnog presjeka i odgovarajuće Langevinove vrijednosti, S/S_E , u ovisnosti o električnom polju, F , za simetrični oblik vjerojatnosti preskoka, u radu Gartsteina i suradnika. [142] (a): izotropni slučaj za više temperatura; (c): Anizotropni slučaj, bez energijskog nereda, za različite omjere $w_x/w_y \equiv t_x/t_y$; (d): anizotropni slučaj pri energijskom neredu jačine $\sigma_E = 0.078$ eV. (b): Omjer stope rekombinacije dobivene MC (Monte-Carlo) simulacijom, u radu Grovesa i Greenhama, i Langevinove vrijednosti, u ovisnosti o koncentraciji nosioca za nekoliko iznosa nereda. [143]

anizotropija medija: mobilnost u x smjeru biti će različita od mobilnosti u ravni okomitoj na x smjer. Udarni presjek u odsustvu energijskog nereda se znatno mijenja s varijacijom anizotropije, izražene kroz omjer, $t_x/t_{y,z}$, predfaktora t iz izrazu (2.1) u x i y smjeru (slika 3.2 (c)). Uvođenje srednje jakog energijskog nereda, $\sigma_E = 0.078$ eV, pak umnogome poništava ovisnost o polju, kao i utjecaj anizotropije (slika 3.2 (d)). [142]

Noviji rad Grovesa i Greenhama istraživao je odstupanje konstante rekombinacije, γ , od Langevinove vrijednosti, kroz višestručnu Monte-Carlo simulaciju u kojoj su obje vrste naboja pokretne. [143] Višestručni pristup omogućuje egzaktnu provjeru ovisnosti udarnog presjeka o koncentraciji naboja i jakosti nereda. U tri

dimenzije stopa rekombinacije ne ovisi o koncentraciji, a odstupanje od Langevinovog izraza, (3.4), se pojavljuje tek kod jačeg energijskog nereda, $\sigma_E > 0.075$ eV (slika 3.2 (b)), kada dolazi do filamentizacije toka, o kojoj će biti riječi u poglavlju 4.

Rekombinacija na površini

Povećanje udarnog presjeka s anizotropijom je indikativno za slučaj koji nas zanima, kada se između naboja nalazi granična barijera. U širem smislu, prisutnost granice se može gledati kao poseban slučaj anizotropije medija. Nosioci naboja će tu ‘anizotropiju’ osjetiti tek na samoj granici dva materijala, kada im nastavak kretanja, okomito na granicu, biva otežan energijskom barijerom. Ukoliko je ta anizotropija dovoljno izražena, naboji mogu biti ograničeni samo na pomjerenje po graničnoj površini: problem postaje dvodimenzionalan.

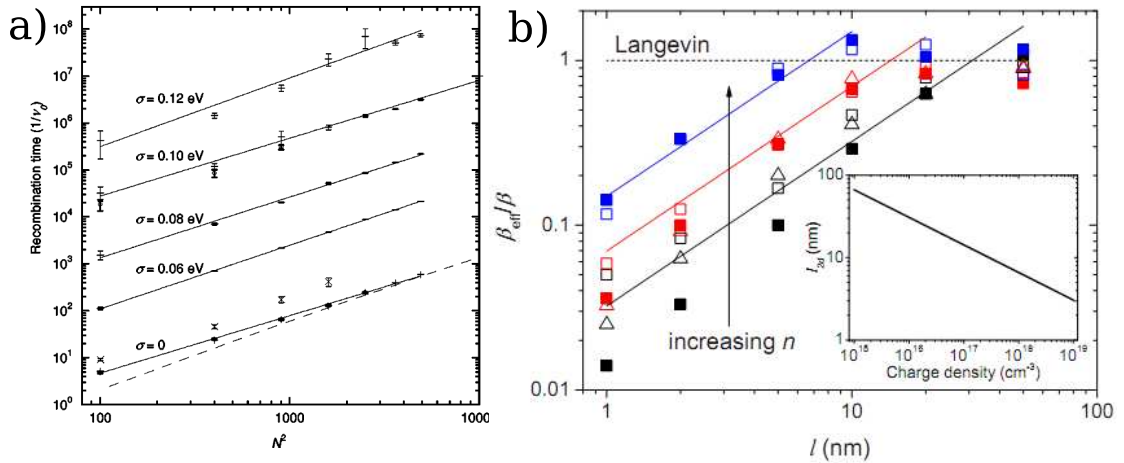
To je bar ideja od koje polaze Greenham i Bobbert. [144] Ako je granična barijera dovoljno visoka, spriječiti će prijelaz nosioca kroz granicu. Ako je i električno polje - kombinacija vanjskog polja i polja kojeg stvaraju sami naboji na granici - dovoljno jako, ‘pritisnuti’ će nosioce na graničnu površinu. Elektroni i šupljine će se pomjerati na različitim stranama granične površine i približavati se jedni drugima, pod utjecajem kulonske interakcije. Kako je prijelaz kroz granicu zapriječen, do rekombinacije će doći *na samoj* površini, na mjestima gdje pojedini elektron i šupljina koincidiraju (slika 3.1 (b)). Tamo će kulonsko međudjelovanje će dovoljno sniziti barijeru da jedan od nosioca može prijeći na drugu stranu. Na toj strani će se formirati eksciton.

Autori su proveli analitički izračun, sličan Langevinovom, kojim su našli prosječno vrijeme potrebno za rekombinaciju. Analitički model im se razlikuje od Langevinovog po dimenzionalnosti sistema, kao i po prisutnosti ravnomjernog dotoka, f , pokretnog naboja na površinu. Tok pokretnog naboja prema pojedinoj meti postojati će samo unutar kruga čiji je radijus određen koncentracijom meta, p : $R = (\pi p)^{-1/2}$.⁵ Jednadžba kontinuiteta za struju pokretnog naboja, $j(r)$, s graničnim uvjetom da tok iščezava na udaljenosti R , $j(R) = 0$, daje

$$j(r) = \frac{f}{2} \left(r - \frac{R^2}{r} \right). \quad (3.7)$$

Iz koncentracije $n(r)$, koja više nije ravnomjerna, i jakosti struje $j(r)$ može se

⁵Usporedi naše slike strujnica, 3.9, na strani 87.

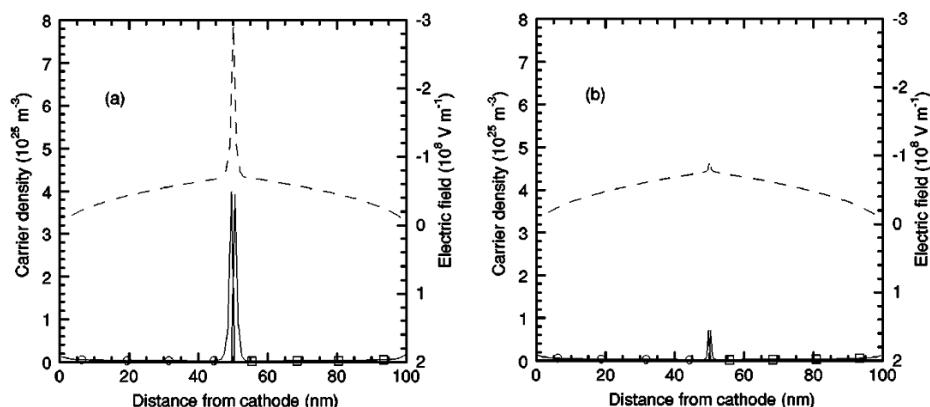


Slika 3.3: (a): Prosječno vrijeme uhlata u ovisnosti o inverznoj koncentraciji meta na granici dva sloja. [144] Točke su vrijednosti dobivene MC simulacijom i rješavanjem glavne jednadžbe. Crtkana linija pokazuje analitičko predviđanje, jed. (3.8). (b): Omjer rekombinacijske stope u MC simulaciji i Langevinove vrijednosti, u ovisnosti o širini simuliranog sustava (konstanta rešetke je $a = 1$ nm). [143] Ispod širine od ~ 10 jednomolekularnih slojeva, rekombinacijska stopa pokazuje odstupanje od Langevinove vrijednosti, te također postaje ovisna o koncentraciji nosioca.

odrediti prosječno vrijeme između dolaska naboja na površinu i dolaska do mete:

$$t = \frac{2\pi \int_0^R r n(r) dr}{f \pi R^2} \approx 0.14 \frac{e r_C^2}{\mu T} (\pi r_C^2 p)^{-1.43} \quad (3.8)$$

Ako je sama formacija ekscitona brza, u odnosu na vrijeme putovanja po površini, t , stopa rekombinacije će biti $\gamma = 1/t p \sim p^{0.43}$; dakle, ovisiti će o plošnoj koncentraciji nosioca na graničnoj plohi. Autori su rezultate provjerili Monte-Carlo simulacijom i numeričkim rješavanjem glavne jednadžbe za stohastičke skokove u prisutnosti energijskog nereda. Simulacije generalno potvrđuju potencijalnu ovisnost vremena uhlata o koncentraciji naboja, s malo drugačijim eksponentom - što je posljedica o polju ovisne mobilnosti (slika 3.3 (a)). Kasnija višestruka, trodimenzionalna Monte-Carlo simulacija, spomenuta na str. 74, pokazala je prijelaz između dvodimenzionalne stope rekombinacije, koja ovisi o koncentraciji nosioca, i trodimenzionalne Langevinove vrijednosti. Variranjem jedne od dimenzija simuliranog sustava, s periodičkim rubnim uvjetima u svim smjerovima, pokazali su da u slučaju 'tankih' sustava, dakle u prijelazu k dvodimenzionalnoj situaciji, rekombinacijska stopa postaje koncentracijski ovisna (slika 3.3 (b)). Vrijedi $\gamma \approx 1.5 n^{1/3} L \gamma_L$, gdje je L širina kutije, a γ_L Langevinova vrijednost.



Slika 3.4: Električno polje (crtkana linija) i koncentracija naboja (puna linija) u ovisnosti o dubini u uređaju. Lijevo je rezultat 1D simulacije koja tretira prijelaz granične plohe u srednjepoljnoj aproksimaciji, ne uzimajući u obzir mogućnost rekombinacije na samoj granici. Desno je rezultat 1D simulacije koja dozvoljava rekombinaciju na granici, ali ne i prijelaz granične površine. [144]

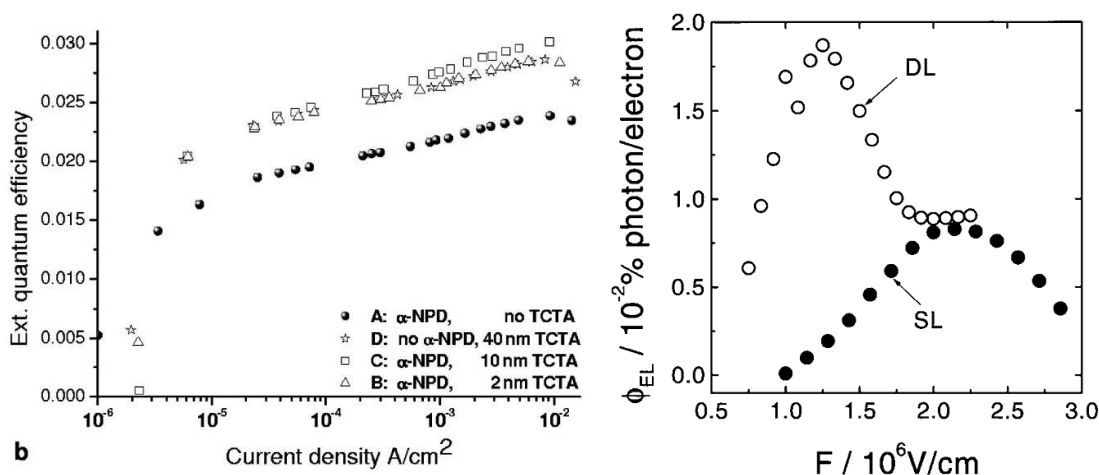
Kakav utjecaj mogućnost strogo površinske rekombinacije ima na raspodjelu naboja u uređaju, Greenham i Bobbert su provjerili testiranjem jednodimenzionalnog modela. [144] Za slučaj visokih barijera ($\Delta_0 \geq 0.6 \text{ eV}$) uspoređena je stacionarna raspodjela u ‘klasičnom’ pristupu, opisanom u dijelu 3.1.1, u kojem se rekombinacija odvija s Langevinovom stopom negdje iza granice dva medija, i u pristupu u kojem je prijelaz granice posve zapriječen, a dozvoljena je jedino površinska rekombinacija (slika 3.4). Zbog *koreliranog* gibanja točkastih elektrona i šupljina po graničnoj plohi, nakupljanje naboja u blizini granice biti će znatno manje izraženo nego što bi sugerirao standardni srednjepoljni pristup u jednodimenzionalnim simulacijama.

Dvodimenzionalni model Greenhama i Bobberta [144] ima svoja ograničenja. Potpuna zabrana prolaza kroz graničnu površinu ne odgovara stvarnosti kod nižih vrijednosti energijske barijere, kada postoji mogućnost ‘curenja’ naboja kroz granicu. Također, kada se elektron i šupljina nađu nasuprot jedno drugomu, formacija ekscitona će se neizbježno natjecati s formacijom i deekscitacijom ekscipleksnog stanja.

3.1.3 Dinamika pobuđenih stanja i mjereni spektri

Postoji mnogo eksperimentalnih radova koji detektiraju pojavu ekscipleksa u višeslojnim i miješanim⁶ (*‘blend’*) diodama. Jasan znak njihove prisutnosti je po-

⁶Filmovi nastali miješanjem dva materijala, ponekad zvani i filmovima s prostornom hetero-*granicom* (*bulk heterojunction*). [5]



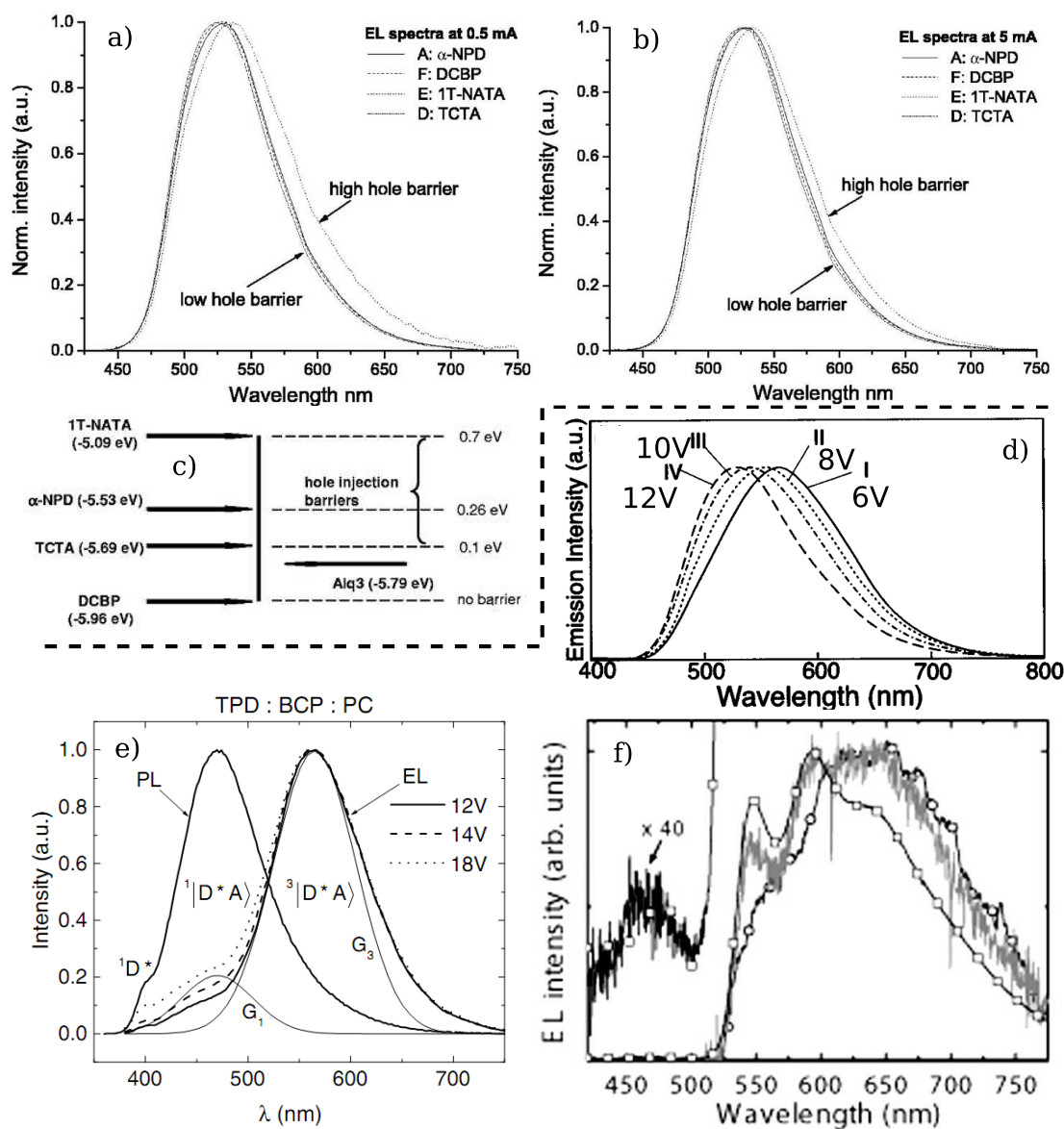
Slika 3.5: Lijevo: učinkovitost uređaja s Alq₃|TCTA aktivnom granicom (A) i Alq₃| α -NPD granicom (B,C,D). [21] Kod gustoća struje oko 10⁻² A/cm², koje odgovaraju primjenjenom naponu većem od 5 V, učinkovitost se počinje smanjivati. Desno: učinkovitost jednoslojnog filma (smjesa TPD:PBD:PC) i dvoslojne diode (TPD:PC)|PBD, u ovisnosti o prosječnom polju u uređaju. [104]

java dodatnog doprinosa u emisijskom spektru na većim valnim duljinama, koji nije prisutan u spektrima jednoslojnih filmova napravljenih od pojedinog iz materijala. Spektri mogu pokazivati i razlike ovisno o tome da li su izazvani svjetlosnim pobuđenjem (fotoluminescencija) ili pod injekcijom naboja (elektroluminescencija). Atenuacija fotoluminescencije, nakon kratkog obasjavanja, je različita u dvoslojnim i jednoslojnim filmovima, pokazujući da je vrijeme poluživota singletnih ekscitona oko 1 ns dok su ekscipleksi i 30 puta dugovječniji. [106, 109, 110] Spektar emisije se mijenja tijekom atenuacije, rano gubeći ekscitonske vrhove.

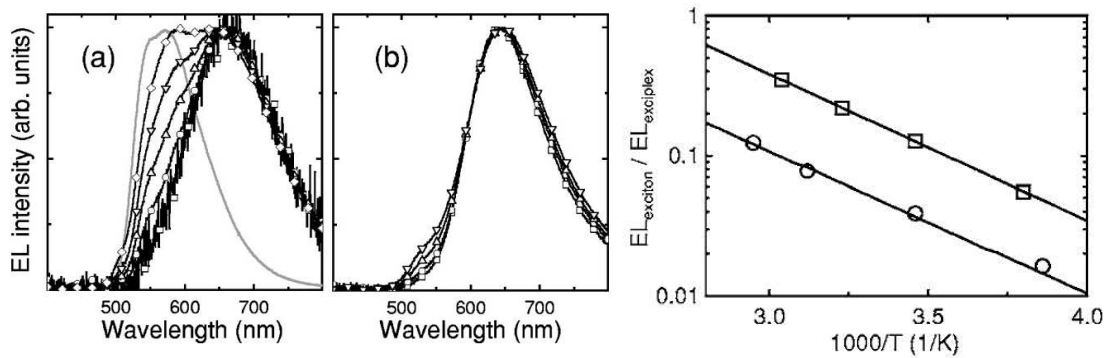
Pri stacionarnoj elektroluminescenciji udio ekscitonskog i ekscipleksnog doprinosa u ukupnoj emisiji ovisi o primjenjenom naponu, temperaturi i izboru materijala koji tvore granicu. Promjena napona uzrokuje promjenu u emisijskoj učinkovitosti dvoslojnih OLED-a: iako ukupna produkcija svjetla raste s primjenjenim naponom, broj emitiranih fotona po elektronu raste do određene vrijednosti napona, ili struje u uređaju, nakon čega počinje opadati (slika 3.5). [21, 104] S promjenom učinkovitosti dolazi i do promjene emisijskog spektra, koji pokazuju rast ekscitonskog udjela s povećanjem primjenjenog napona (slika 3.6). [21, 104, 106, 145, 146]

Utjecaj visine energijske barijere istražen je u radu u kojem se varirao šupljinski provodnik na koji je naparen Alq₃ sloj, koji služi kao elektronski provodnik. [21] U svim slučajevima barijera za prolaz elektrona kroz granicu je vrlo visoka ($\Delta_0 > 0.7$ eV), tako da se ekscitonska rekombinacija odvija jedino prolaskom šupljina u Alq₃

POGLAVLJE 3. REKOMBINACIJA NA GRANICI



Slika 3.6: Promjena emitiranog spektra s promjenom napona i visine granične barijere u višeslojnim OLED-ima. (a)-(c): spektri dioda s aktivnom granicom između Alq₃ sloja i α -NPD, DCBP, 1T-NATA ili TCTA sloja, prikazani za niske (a) i visoke (b) primjenjene napone. Energijska shema HOMO nivoa na granici prikazana je na (c). [21] (d): spektar *m*-MTDATA|Alq₃ uređaja za različite napone. [145] (e): fotoluminescencija (PL) i elektroluminescencija (EL) TPD|BCP diode. [106] Fotoluminescenciju uzrokuju singletni ekscitoni ($^1D^*$) i ekscipleksi ($^1D^*A$). Elektroluminescencijom dominiraju tripletni ekscipleksi ($^3D^*A$), no povećanjem napona udio singletnih ekscipleksa, ali i ekscitona, u spektru raste. (f): Spektar PFB|F8BT diode pri naponima od 9 V, 10 V (siva linija) i 13 V. [146]



Slika 3.7: Promjena emisijskog udjela ekscipleksa i ekscitona s temperaturom u PFB|F8BT diodama. [110] Lijevo: spektri dioda dvoslojne geometrije (a) i miješanog tipa (b). Temperature na kojima su mjereni pojedini prikazani spektri variraju od 209K do 339K. Desno: Omjer udjela ekscitonske i ekscipleksne emisije u prikazanim spektrima u ovisnosti o inverznoj temperaturi: kvadrati označavaju dvoslojnu geometriju, a krugovi miješanu morfologiju.

sloj. Spektri pokazuju veći udio ekscipleksne emisije kod viših barijera za prolaz šupljina (slika 3.6).

Udio ekscitonske emisije se smanjuje s padom temperature (slika 3.7). [109, 110, 146] Omjer ekscitonske i ekscipleksne emisije, mjerene u PFB/F8BT diodama, pokazuje Arrheniusovu ovisnost, $\propto \exp(-E_0/T)$, s aktivacijskom energijom $E_0 \approx 0.2$ eV. [110] Slično ponašanje opaženo je i kod fotoluminescencije u PFB/F8 filmovima, gdje je aktivacijska energija upola manja. [109] Apsolutni iznos omjera kod elektrolumescencije ovisi o geometriji uređaja: udio ekscitonske emisije je nekoliko puta veći u dvoslojnim diodama u usporedbi s miješanim filmovima. [110]

Interpretacija tih ovisnosti se općenito provodi u terminima dinamike ekscitona, pri čemu se jače vezano ekscipleksno stanje može interpretirati kao zamka na granici u koju eksciton može ‘upasti’. [110] Slika dobro objašnjava temperaturnu i ovisnost o visini barijere, koja mijenja energiju ekscipleksnog stanja. Utjecaj geometrije objašnjen je većom graničnom površinom u miješanoj morfologiji, stoga i većom koncentracijom zamki. [110] Naponska ovisnost je povezana s lakšim prijelaskom šupljina preko barijere i zato većom vjerojatnošću ekscitonske rekombinacije unutar drugog sloja. Dinamika ekscitonske i ekscipleksne populacije se, u svim navedenim radovima, promatra odvojeno od procesa uhvata elektrona i šupljine i procesa prijelaska granične barijere.

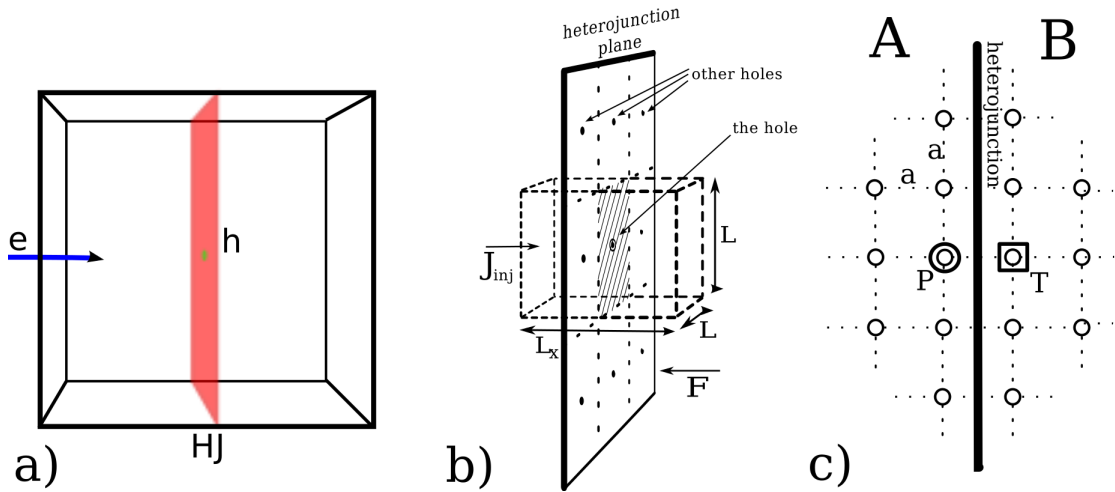
3.2 Doprinosi

Model koji ćemo predstaviti tretira proces rekombinacije na granici kao trodimenzionalan problem. Naš pristup se po tome razlikuje od radova u kojima se rekombinacija na granici promatrala dvodimenzionalno [144] i radova u kojima se promatrao trodimenzionalni problem rekombinacije u homogenom mediju. [142, 143, 147] Kako simuliramo trodimenzionalni sustav, u kojem je granična površina prisutna kao stvarna, fizikalna prepreka, određeni aspekti rekombinacijskog procesa, koji u drugim radovima nisu mogli biti tretirani, ovdje su automatski uključeni. Možemo promatrati utjecaj koreliranog gibanja suprotnih naboja i kad je jedan od njih udaljen od granične površine. Prijelaz preko granice uvjetovan je vjerojatnošću preskoka i tretira se na jednakopravnoj razini kao i stohastičko pomjeranje unutar pojedinog materijala. Možemo gledati kako na proces uhvata naboja utječe visina barijere, objedinjeno promatrajući cijeli raspon prijelaznih problema od rekombinacije u homogenom mediju, kada granična barijera iščezava, do rekombinacije u uvjetima vrlo visoke barijere, kada dio pretpostavki dvodimenzionalnog pristupa biva zadovoljen. U model je također uključena mogućnost direktne relaksacije ekscitonskog stanja, koja se, kao slučajni proces, promatra na jednakoj razini kao i stohastičko pomjeranje naboja. Time uzimamo u obzir proces formacije, disocijacije i relaksacije viših pobuđenih stanja, istovremeno s procesima koreliranog gibanja naboja i prijelaza granice.

Simulacija će nam tako, u jednom mahu, dati odgovor na pitanje kolika je vjerojatnost rekombinacije na površini, a kolika vjerojatnost prelaska granice bez rekombinacije, kolika je vjerojatnost da će se naboji anihilirati direktnom relaksacijom ekscitonskog stanja, a kolika da će doći do formiranja jako vezanog molekularnog ekscitona. Vidjeti ćemo kako se odgovori na ta pitanja, mijenjaju s promjenom visine barijere, primjenjenog polja, koncentracije nosioca i vremena života ekscitonskog stanja. Također ćemo vidjeti kakav je utjecaj energijskog nereda u materijalu, te *strukturnog* nereda, tojest hrapavosti granične površine.

3.2.1 Model

Promatramo rešetku čvorišta, dimenzija $L_x \times L \times L$, po kojoj se kreće jedan elektron pod utjecajem kulonskog potencijala nepokretne šupljine i homogenog vanjskog polja F u x smjeru (slika 3.8 (a)). Sredinom rešetke prolazi granica dva materijala, tako da prvih $L_x/2$ slojeva ($y - z$ ravnina čvorišta) pripada jednom materijalu, a ostalih $L_x/2$ slojeva drugom. Nepokretna šupljina-meta nalazi



Slika 3.8: Shema simuliranog postava. (a): Kutija u simulaciji, s graničnom plohom koja prolazi kroz sredinu. Elektron nailazi s lijeve strane, s homogenim tokom J_{inj} , a šupljina se nalazi direktno iza heterogranice. (b): Šira okolina granične površine, izvan simulirane kutije. Sve prikazane šupljine uključene su u račun elektrostatskog potencijala elektrona unutar kutije. (c): Neposredna okolina šupljine-mete, u ravnini okomitoj na heterogranicu. Mjesta **T** i **P** su rekombinacijska mjesta; elektron koji se nalazi na njima sa šupljinom formira eksciton, odnosno ekscipleks.

se u središtu promatranog sustava. Postavljena je neposredno iza granice, u prvom monosloju drugog materijala, na poziciji s koordinatama $\mathbf{T} = \left(\frac{L_x}{2} + 1, \frac{L}{2}, \frac{L}{2}\right)$. Šupljina je izvor kulonskog potencijala, ali i mjesto za rekombinaciju stvaranjem ekscitona. Pretpostavljamo periodičke rubne uvjete za kretanje elektrona u y i z smjerovima. Kako je naš simulirani sustav ponavljajući dio većeg, u susjednim translahiranim kutijama nalaziti će se šupljine-replike, čiji se kulonski utjecaj također uzima u obzir (slika 3.8 (b)). Lateralne dimenzije naše kutije, $L \times L$, stoga nisu proizvoljne, već ih određuje fizikalni parametar - koncentracija šupljina, p , na graničnoj površini: $L^2 = 1/pa^2$.

Zanima nas situacija kada dvoslojni uređaj operira na sobnoj temperaturi. Tada možemo uzeti da se elektron kreće skokovima samo između najbližih susjeda, tj. u NNH režimu. Elektron ulazi u promatranu kutiju kroz $x = 0$ rubnu plohu. Uzimamo da je na toj, velikoj, udaljenosti od šupljine tok ulazećih elektrona homogen. Elektron može izići kroz suprotnu rubnu plohu, $x = L_x$, ili se rekombinirati sa šupljinom u ekscitonskom ili ekscipleksnom kanalu. Mjesto na kojem je moguća ekscipleksna anihilacija nalazi se neposredno nasuprot šupljini, u prvom materijalu, na koordinatama $\mathbf{P} = \left(\frac{L_x}{2}, \frac{L}{2}, \frac{L}{2}\right)$ (slika 3.8 (c)). Kada se elektron nađe na toj poziciji, on formira ekscipleks sa susjednom šupljinom. Ekscipleksno stanje

POGLAVLJE 3. REKOMBINACIJA NA GRANICI

će, u slučaju dovoljno visoke barijere, biti stabilno: elektron će za skok na bilo koju susjednu poziciju morati primiti energiju iz toplinskog spremnika. Stoga, ako omogućimo elektronu izlazak iz kutije s tog čvorišta, s određenom vjerojatnošću, možemo simulirati direktnu relaksaciju - radijativnu i neradijativnu - ekscipleksnog stanja. Na sličan način, izlazak iz kutije kroz čvorište \mathbf{T} , predstavljati će relaksaciju ekscitonskog stanja.

Šupljina-meta će djelovati na elektron elektrostatskim privlačenjem. Kulonski potencijal je divergentan u ishodištu, dakle na poziciji \mathbf{T} , na kojoj se nalazi šupljina. No elektron koji koincidira sa šupljinom zapravo tvori vezano stanje - eksciton, pa će njegova energija na poziciji \mathbf{T} odgovarati energiji vezanja ekscitona. Isto tako, kada se elektron nalazi na čvorištu susjednom \mathbf{T} , njegov elektrostatski potencijal predstavlja energiju vezanja ekscipleksa. Radi jednostavnosti, koristimo jedinstveni potencijal kojim reprezentiramo kulonsku interakciju na većim udaljenostima i energije vezanja na malim razdaljinama,

$$U(r) = -\frac{e}{4\pi\epsilon} \frac{1}{\sqrt{r^2 + a^2}}. \quad (3.9)$$

Za naš izbor konstantu rešetke, $a = 0.6$ nm, ovaj potencijal daje energije vezanja ekscitona i ekscipleksa od 0.8 eV i 0.57 eV. Ukupna energija elektrona, na poziciji $\mathbf{r} = (x, y, z)$, će biti

$$E_{\mathbf{r}} = E_{LUMO,\mathbf{r}} - eFx + U(\mathbf{r} - \mathbf{T}) + \sum_i U(\mathbf{r} - \mathbf{T}_i), \quad (3.10)$$

gdje su na desnoj strani redom uključeni osnovna energija LUMO nivoa, $E_{LUMO,\mathbf{r}}$, potencijal homogenog vanjskog polja F , potencijal šupljine na poziciji \mathbf{T} , te suma potencijala osam bliskih translahiranih šupljina, na pozicijama \mathbf{T}_i (vidi sliku 3.8 (b)). Osnovna energija LUMO stanja će se razlikovati u dva materijala koja tvore granicu (označimo ih slovima A i B),

$$E_{LUMO,x} = \begin{cases} E_A & , x \leq L_x/2 \\ E_B & , x > L_x/2. \end{cases} \quad (3.11)$$

Osnovna visina energijske barijere koju elektron treba svladati, za prijelaz iz materijala A u materijal B, u odsustvu polja F i šupljinskog potencijala je

$$\Delta_0 = E_B - E_A. \quad (3.12)$$

U dijelu istraživanja gdje gledamo utjecaj energijskog nereda i hrapavosti granične površine, osnovna LUMO energija $E_{LUMO,i}$ biti će dodatno modificirana, vidi str. 97.

Za vjerojatnost preskoka koristimo simetrični izraz,

$$P_{ij} = \omega_0 \exp\left(\frac{E_i - E_j}{2T}\right). \quad (3.13)$$

Rad Houilija i suradnika je pokazao da pri transportu kroz homopolarne barijere, specifičan oblik vjerojatnosti preskoka ima malog utjecaja na rezultate. [139] U testovima koje smo izveli s drugačijim izborom vjerojatnosti preskoka, dobivene razlike u udarnim presjecima su također bile male.

Budući da gledamo tok *jednog* elektrona u privlačnom polju šupljine, rješavamo linearnu glavnu jednadžbu, jed. (2.11). Za stacionarni tok, glavna jednadžba, za čvorište i , ima oblik

$$\sum_j J_{ij} = 0, \quad (3.14)$$

gdje se sumacija vrši preko prvih susjeda, a $J_{ij} = n_i P_{ij} - n_j P_{ji}$ je međučvorišna struja. Na specijalnim čvorištima \mathbf{P} i \mathbf{T} , jednadžba kontinuiteta (3.14) sadrži dodatne članove, koji predstavljaju ‘rekombinacijski tok’ elektrona,

$$\sum_j J_{Pj} - n_P \gamma_P = 0, \quad (3.15)$$

$$\sum_j J_{Tj} - n_T \gamma_T = 0. \quad (3.16)$$

Ovdje su γ_P i γ_T vjerojatnosti rekombinacije, odnosno relaksacije pobuđenih stanja, u jedinici vremena. Pretpostavljamo veliku vjerojatnost relaksacije (ili Försterove difuzije) ekscitona, $\gamma_T \gg \omega_0$. Ukupni udarni presjek se pokazuje praktički neovisnim o razumno visokoj vrijednosti γ_T .⁷ U većini slučajeva koristimo vrijednost $\gamma_T = 500\omega_0$. Utjecaj vjerojatnosti relaksacije ekscipleksa, γ_P , biti će zasebno istražen. Osnovna vrijednost koju koristimo, pri istraživanju utjecaja ostalih parametara, je $\gamma_P = \omega_0/5 = \gamma_T/2500$.

Uz rekombinacijski istok elektrona sa čvorišta \mathbf{T} i \mathbf{P} , potrebno je rubnim uvjetima osigurati i utok elektrona kroz $x = 0$ rubnu površinu i njihov istok kroz $x = L_x$ plohu. Pretpostavljamo da na ulazu imamo homogenu struju utoka, J_{in} , koja će se pojavljivati u jednadžbi (3.14), za čvorišta s koordinatom $x = 1$. Za čvorišta u ravnini $x = L_x$ postavljamo u jednadžbu kontinuiteta istočni član, $-n_i \gamma_{out}$,

⁷Vidi također diskusiju na str. 85.

POGLAVLJE 3. REKOMBINACIJA NA GRANICI

s $\gamma_{out} \gg \omega_0$, kojemu je svrha da ‘usisa’ elektrone koji dođu do kraja kutije.

Kako su glavne jednadžbe linearne, stacionarne vrijednosti koncentracije na svim čvorištima, proporcionalne su ulaznoj struji J_{in} . Apsolutan iznos tih koncentracija, ili same struje J_{in} , za nas nema fizikalan značaj. Značaj imaju omjeri izlaznih tokova u ekscitacionom i ekscitonskom kanalu, $n_P\gamma_P$ i $n_T\gamma_T$, i ukupnog ulaznog toka kroz $x = 0$ plohu, L^2J_{in} . Ti omjeri predstavljaju *vjerojatnosti rekombinacije* nailazećeg elektrona u pojedinom kanalu,

$$P_T = \frac{n_T\gamma_T}{J_{in}L^2}, \quad (3.17)$$

$$P_P = \frac{n_P\gamma_P}{J_{in}L^2}, \quad (3.18)$$

$$P_{tot} = P_T + P_P. \quad (3.19)$$

gdje je P_{tot} ukupna vjerojatnost rekombinacije. Navedene vjerojatnosti se mogu predstaviti kao umnošci koncentracije meta, p , i odgovarajućih udarnih presjeka σ , izraženih u jedinicama a^2 :

$$\sigma_T = \frac{n_T\gamma_T}{J_{in}}, \quad (3.20)$$

$$\sigma_P = \frac{n_P\gamma_P}{J_{in}}, \quad (3.21)$$

$$\sigma_{tot} = \sigma_T + \sigma_P. \quad (3.22)$$

U granicama niskih koncentracija, kad je $P_{rec} \ll 1$, ti udarni presjeci su neovisni o koncentraciji. No u fizikalno relevantnoj situaciji, na granici dva materijala, vjerojatnost rekombinacije će biti usporediva s jedinicom, pa su udarni presjeci, definirani s (3.22), ograničeni koncentracijom meta: $\sigma_P < p^{-1}$, $\sigma_T < p^{-1}$. Saturacija udarnih presjeka predstavlja stvaran utjecaj drugih šupljina na graničnoj površini koje se natječu za isti elektron.

Na ovom mjestu dobro je detaljnije obrazložiti neke pretpostavke ovog modela.

(I) Pretpostavka nepokretne mete je nužna za primjenu metode glavne jednadžbe. Takva se pretpostavka pojavljuje i u originalnom Langevinovom i Onsagerovom izvodu, gdje se gleda relativno kretanje elektrona i šupljine. Kod nas ta relativnost ulazi u igru tek kad se elektron nađe dovoljno blizu šupljini, da možemo zanemariti utjecaj ostalih meta. Naša pretpostavka je dakle apsolutnija, ali je ipak opravdana. Mobilnosti elektrona i šupljina u organskim materijalima se općenito znatno razlikuju. Stoga je moguće promatrati kretanje jedne vrste dok se drugu drži nepokretnom. Prijelaz granice je također obično omogućen samo jed-

noj vrsti nosioca, jer se granične barijere za elektrone i šupljine u pravilu znatno razlikuju. Tako, dokle god nas zanima rekombinacija na samoj granici, odnosno u njenoj neposrednoj blizini, možemo jednu vrst nosioca, npr. šupljine, tretirati kao nepokretne mete, ‘zalijepljene’ za graničnu površinu.

(II) Replikacija *kubične* rešetke translacijom implicira da su šupljine na graničnoj površini raspoređene u pravilnu, kvadratnu rešetku. Naravno, nemamo razloga stvarno očekivati takav raspored naboja, no možemo pretpostaviti da će se šupljine električnim odbijanjem držati međusobno na odstojanju. Drugačiji partikularni raspored podjednako udaljenih šupljina ne bi smio voditi na bitnije kvantitativne razlike u rezultatima, dokle god nismo u granici jako velikih gustoća.

(III) Spinski stupnjevi slobode elektrona i šupljine se ne pojavljuju u modelu. Kako nas zanima udarni presjek za radijativnu rekombinaciju, možemo pretpostaviti da promatramo slučaj singletno koreliranih spinova, odnosno 1/4 svih elektronsko-šupljinskih susreta.

(IV) Pomjeranje ekscitona također nije prisutno u modelu. To je opravdano ako je njihovo vrijeme života kratko. Formalno će to i biti slučaj, jer ćemo uzeti vrlo visoku vjerojatnost, u jedinici vremena, za izlazak elektrona s \mathbf{T} čvorišta. Varijacija te vjerojatnosti nije pokazala vidljiv učinak na ukupnu vjerojatnost rekombinacije ulaznih elektrona. Razlog je u jakoj vezanosti molekularnog ekscitona, čija je disocijacija praktički nemoguća osim u prisustvu vrlo jakog polja. Ipak, znamo da su i singletni ekscitoni sposobni putovati, budući da je njihova difuzijska duljina u organskim materijalima reda 10 nm (vidi dio 1.3). No, njihova će ih difuzija, kroz dalekometne skokove Försterovim prijenosom, samo udaljiti od granične površine. Stoga je, za nama zanimljivo pitanje, da li će doći do ekscipleksne ili ekscitonske rekombinacije, svedeno da li se eksciton neposredno prije emisije nalazi blizu površine ili ne. Vjerojatnost izlaska elektrona iz rešetke s \mathbf{T} čvorišta, stoga predstavlja kombiniranu vjerojatnost emisije fotona ili Försterovog prijenosa ekscitona.

(V) Strogo govoreći, svih šest čvorišta, koja su prvi susjedi ekscitonskoj poziciji \mathbf{T} , predstavljaju ekscipleksna stanja. No u nedostatku energijske barijere koja bi ih ustabilila, direktna relaksacija *tih* ekscipleksa, bez prethodne formacije molekularnog ekscitona, je zanemarivo vjerojatna.⁸ Stoga, samo \mathbf{P} čvorište tretiramo kao ekscipleksnu poziciju. Situacija će biti drugačija u slučaju hrapave granične površine, gdje će biti više mogućih pozicija za formaciju stabilnog ekscipleksa. Ekscipleksna relaksacija s takvih pozicija biti će dozvoljena.

⁸Također, emisijski spektar takvih ekscipleksa će biti različit.

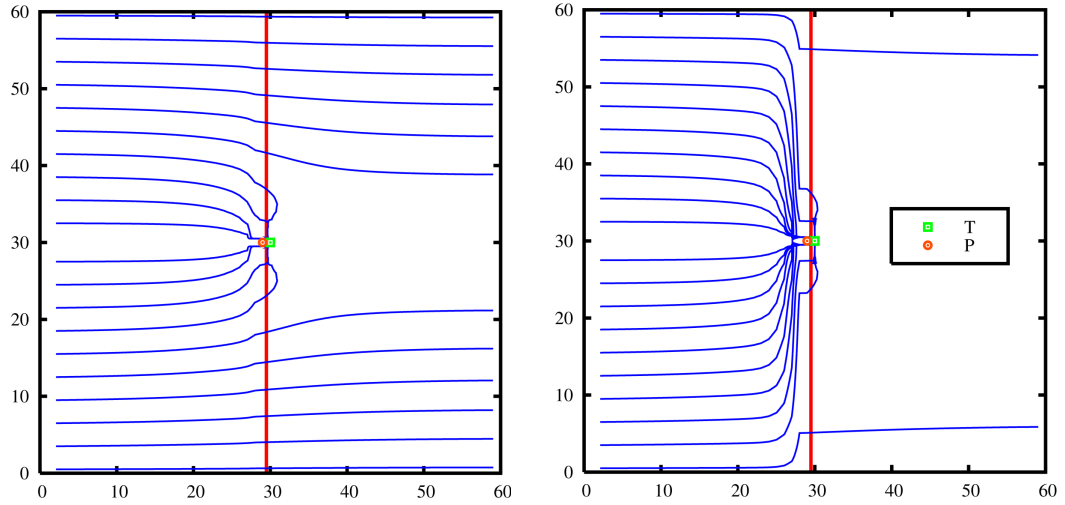
U simulacijama, čiji rezultati slijede, korištena je rešetka dimenzija $60 \times 60 \times 60$, osim u slučajevima kada je varirana koncentracija meta, odnosno lateralna dimenzija rešetke L . Međučvorišna udaljenost a je 0.6 nm. Kombinirana s lateralnom dimenzijom, $L = 60$, daje koncentraciju šupljina na graničnoj površini od $p = 7.716 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Približavanje elektrona graničnoj plohi moći ćemo pratiti od udaljenosti $L_x/2 = 18 \text{ nm}$ prije plohe, do jednake udaljenosti nakon plohe. Kako ćemo vidjeti u slijedećem odjeljku, pri realnim vanjskim poljima F , potencijal šupljine zamjetno utječe na tok elektrona tek na znatno manjoj udaljenosti. Dielektrična konstanta poprima uobičajenu vrijednost za organske poluvodiče koji se koriste u elektroničkim krugovima, $\varepsilon = 3\varepsilon_0$, a temperatura je sobna.

3.2.2 Prostorna distribucija koncentracije i struje elektrona

Dvodimenzionalni model rekombinacije [144] počiva na pretpostavci da pokretni nosioci dolaze do granične površine ravnomjerno, neperturbirani privlačnim potencijalom suprotnih naboja, te se tek nakon dolaska počinju približavati šupljinama. Ova pretpostavka se može provjeriti jedino u sklopu trodimenzionalne simulacije. Tok elektrona možemo vizualizirati *strujnicama* - linijama čija tangenta odgovara prosječnoj brzini elektrona na pojedinom čvorištu, $\mathbf{v}(\mathbf{r}) = (J_{\mathbf{r},\mathbf{r}+\hat{x}}, J_{\mathbf{r},\mathbf{r}+\hat{y}}, J_{\mathbf{r},\mathbf{r}+\hat{z}}) / n_{\mathbf{r}}$. Te strujnice, naravno, ne predstavljaju stvarnu putanju elektrona, budući da je njegovo kretanje stohastičko. One umjesto toga odgovaraju *prosječnom toku* nadolazećih elektrona. U sistemu bez nereda, pojedina strujnica će zbog simetrije ležati u ravnini definiranoj s polaznom pozicijom, i točkama \mathbf{P} i \mathbf{T} . Stoga se tok može ‘potpuno’ vizualizirati prikazom strujnica u $x - y$ ravnini koja buhvaća točke \mathbf{P} i \mathbf{T} .⁹ Na slici 3.9 je prikazan tok u ravnini, u slučaju male, $\Delta_0 = 0.04 \text{ eV}$, i srednje visoke, $\Delta_0 = 0.2 \text{ eV}$, barijere. Slika pokazuje da je tok elektrona neporemećen utjecajem šupljine sve do nekoliko monoslojeva ispred granice, kada dio elektrona skreće prema šupljini. Udio ‘skrenutih’ elektrona ovisi o visini granične barijere, ali već kod relativno niske barijere, od $\Delta_0 = 0.2 \text{ eV}$, većina strujnica završava u točki \mathbf{T} . Strujnice iza granične površine ne pokazuju utjecaj barijere: elektroni koji su prešli kroz granicu na udaljenostima većim od $\sim \sqrt{\sigma_L/\pi}$, gdje je σ_L Langevinov presjek, jed. (3.6), vjerojatno će uspjeti izbjeći rekombinaciju.

Pretpostavka Greenhama i Bobberta [144] o suštinski dvodimenzionalnom rekombinacijskom toku izgleda opravdanom. No za dobru provjeru potrebno je vi-

⁹Strogo govoreći, tok u $x - y$ ravnini identičan je toku u $x - z$ ravnini koja prolazi kroz \mathbf{T} , ali ne i u npr. ravnini koja ih siječe pod kutem od $\pi/4$. Na tok utječe izbor pravilne rešetke po kojoj se elektroni kreću, no ta varijacija nema fizikalni značaj.



Slika 3.9: Strujnice u $x - y$ ravnini u odsustvu nereda. Polje u smjeru x -osi je $F = 0.4$ MV/cm. Lijevo je predstavljen slučaj vrlo niske barijere, $\Delta_0 = 0.04$ eV. Desno je prikazan slučaj nešto više barijere, $\Delta_0 = 0.2$ eV, koja približno odgovara kritičnoj vrijednosti Δ_{0c} .

djeti koliko je izraženo ‘curenje’ elektrona kroz graničnu površinu dalje od šupljine. Ta struja curenja se na slikama strujnica ne može jasno vidjeti zbog vrlo jakog radijalnog toka prema šupljini u slojevima ispred granične površine. Energijska barijera koja sprječava prolaz elektronu u drugi materijal mijenja se s udaljenošću od šupljine,¹⁰

$$\Delta(r) = \Delta_0 - eFa - \left(U(r) - U(\sqrt{r^2 + a^2}) \right). \quad (3.23)$$

Pozicijska ovisnost dolazi od razlike kulonskog potencijala šupljine na mjestima neposredno ispred i iza granice. Na većim udaljenostima r , ta razlika je zanemariva, ali u blizini mjesta \mathbf{P} razlika može osjetno sniziti barijeru. Kako su te udaljenosti unutar površine Langevinovog presjeka, olakšani prolaz elektrona na tim mjestima neće promijeniti ukupni udarni presjek, σ_{tot} , ali će utjecati na omjer rekombinacije u ekscitonskom i ekscipleksnom kanalu, σ_T/σ_P . Za niske visine barijere $\Delta_0 - eFa$, razlika kulonskih članova će otvoriti prolaz u susjedstvu \mathbf{P} mjesta, u kojem barijera iščezava, $\Delta(r) < 0$. Kritična visina barijere kod koje dolazi do toga, $\Delta_0 - eFa < \Delta_{0c}$, odgovara razlici energija vezanja ekscitona i ekscipleksa, $\Delta_{0c} = E_{bind}^T - E_{bind}^P$. U parametrizaciji koju smo koristili, jed. (3.9), ta je barijera $\Delta_{0c} \approx 0.25$ eV. Za $\Delta_0 < \Delta_{0c}$ ekscipleksno stanje neće biti stabilno u odnosu na formaciju ekscitona. Za $\Delta_0 > \Delta_{0c}$ ekscipleks postaje stabilan i udio rekombinacije

¹⁰Izraz je aproksimativan utoliko što ne uključuje kulonske članove koji dolaze od ostalih šupljina, no oni su zanemarivi.

POGLAVLJE 3. REKOMBINACIJA NA GRANICI

kroz direktnu relaksaciju ekscipleksa raste.

Utjecaj pozicijski ovisne barijere, na raspodjelu elektrona u predgraničnom sloju ($x = L_x/2$) i na struju elektrona kroz granicu, prikazan je na slici 3.10. Osim na malim udaljenostima, koncentracija u predgraničnom sloju ne varira znatno, izuzev kod vrlo visokih barijera. To ukazuje na dominaciju driftne komponente u radijalnoj struji, okomitoj na x smjer, u tom sloju. Normirana na jediničnu ulaznu struju, J_{inj} , ta koncentracija raste za dva reda veličine s povišenjem barijere, od slučaja nepostojeće barijere, $\Delta_0 = 0$, do slučaja vrlo visoke barijere, $\Delta_0 = 0.66$ eV. Ovaj rast je znatno manji od predviđanja aproksimacije srednjeg polja u 1D modelima, što ukazuje da korelacija pozicija elektrona i šupljina ima jak utjecaj na struju kroz granicu i na kasniju rekombinaciju, u skladu s rezultatima Greenhama i Bobberta (slika 3.4). [144] U neposrednoj blizini šupljine, na \mathbf{P} mjestu, varijacija koncentracije s barijerom je veća. U odsustvu barijere, $\Delta_0 = 0$, koncentracija na \mathbf{P} mjestu je *niža* nego na većim udaljenostima, no s rastom barijere postaje i desetak puta viša. Ovaj relativni rast odraz je povećanja stabilnosti ekscipleksnog stanja.

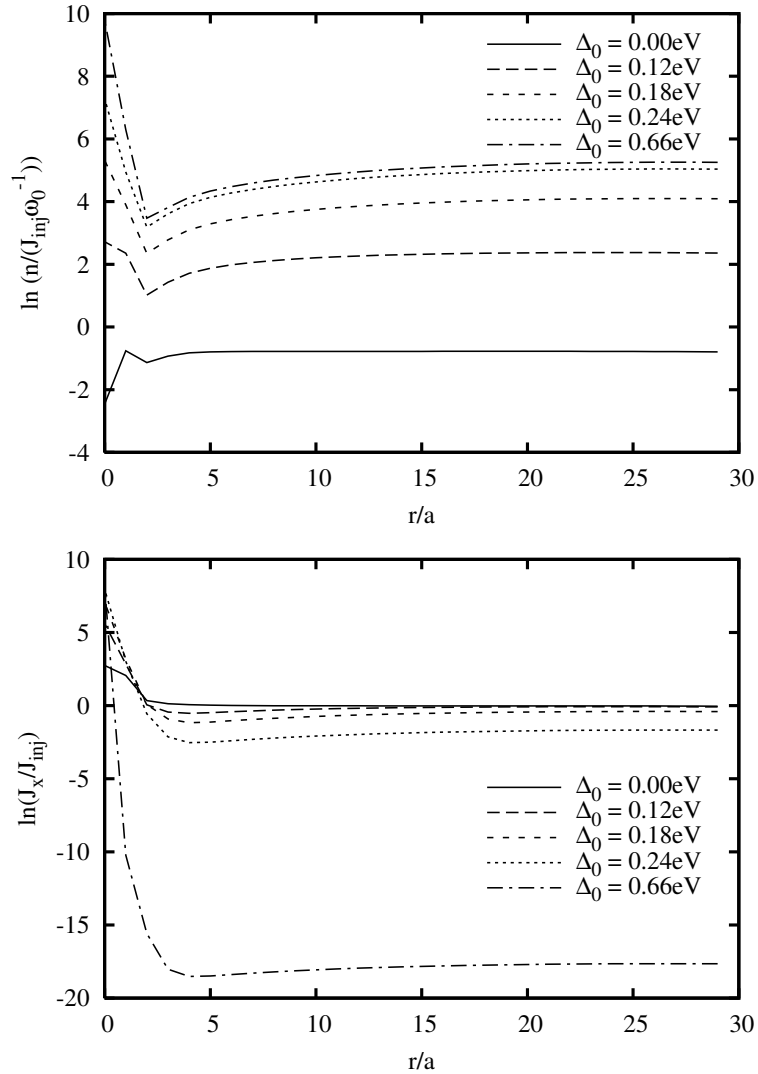
Struja kroz granicu, $J_x(r)$, (slika 3.10, dolje) očekivano pada s rastom granične barijere i ne varira s udaljenošću, r , osim u neposrednoj blizini šupljine, gdje J_x komponenta predstavlja rekombinacijsku struju. Činjenica da $J_x(r)$ ne ovisi znatno o r , zajedno s činjenicom da strujnice prije granične površine ne skreću znatno, ukazuje da su pretpostavke graničnog modela iz rada [144] suštinski ispravne. Model pretpostavlja ravnomjieran dotok elektrona na graničnu površinu. Pretpostavimo li ravnomjieran *neto* dotok $J_{inj} - J_x$, možemo postaviti jednadžbu kontinuiteta za radijalnu struju u predgraničnom sloju, $J_{rad}(r)$:

$$\frac{d}{dr} (2\pi r J_{rad}(r)) = 2\pi r (J_{inj} - J_x). \quad (3.24)$$

Integracijom, od udaljenosti R na kojoj radijalna struja iščezava, $J_{rad}(R) = 0$, dobijamo odnos

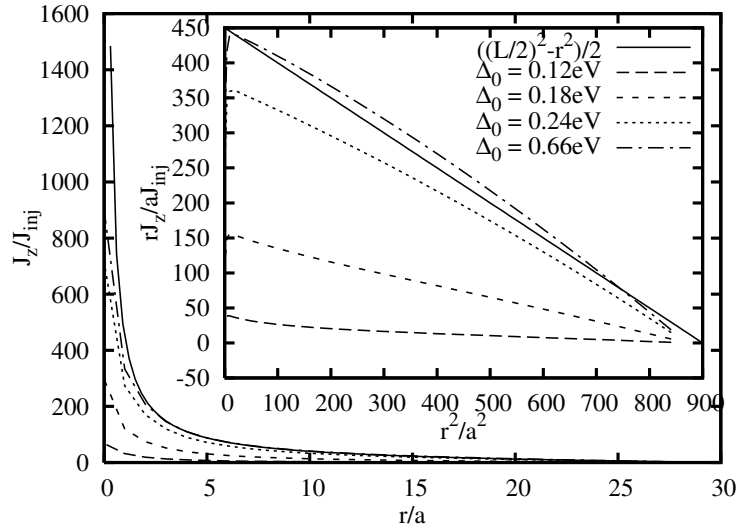
$$\frac{r J_{rad}(r)}{J_{inj}} = \frac{1}{2} \frac{J_{inj} - J_x}{J_{inj}} (R^2 - r^2). \quad (3.25)$$

Izraz (3.25) pokazuje da će, u radijalno simetričnoj situaciji, $r J_{rad}(r)$ linearno opadati s r^2 . Zbog pravokutnih granica granične plohe, daleko od šupljine, naš simulirani postav nema punu radijalnu simetriju u graničnoj ravnini. Približno, za slučaj konačne gustoće šupljina na granici, možemo uzeti da R odgovara polovičnoj udaljenosti između dviju šupljina; u našem modelu ta je vrijednost $L/2$. Dobro poklapanje rezultata simulacije s ovom analizom prikazano je na slici 3.11. Ovisnost $r J_{rad}(r)$ o r^2 je vrlo blizu linearnoj kod svih navedenih vrijednosti granične



Slika 3.10: Stacionarna koncentracija elektrona u predgraničnom sloju (gore), i struja kroz graničnu površinu (dolje), u ovisnosti o udaljenosti r od pozicije \mathbf{P} . Prikazani su prirodni logaritmi vrijednosti ovih veličina, skaliranih s ulaznom strujom J_{inj} . Vanjsko polje je u oba slučaja $F = 0.8 \text{ MV/cm}$.

barijere. Nagib te ovisnosti ovisi o struji curenja kroz granicu.



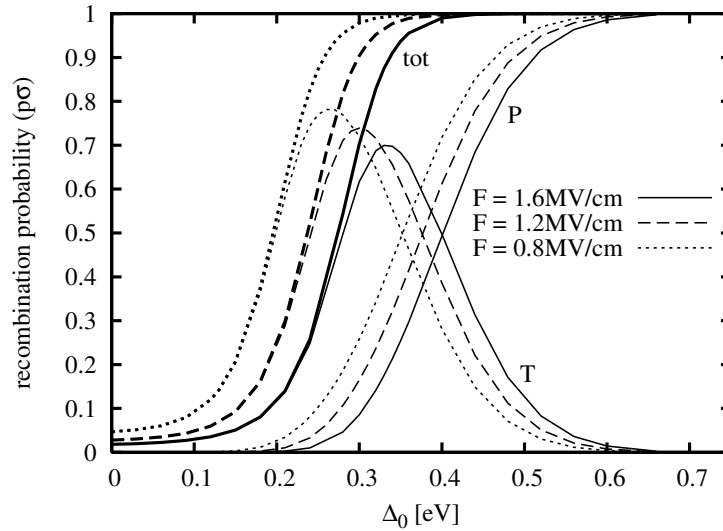
Slika 3.11: Radijalna struja u predgraničnom sloju. U umetku je demonstrirana valjanost relacije (3.25). Puna linija predstavlja ovisnost u odsustvu struje kroz granicu ($J_x = 0$), za radijalno simetrični problem opisan jednačinom (3.25).

3.2.3 Udarni presjeci u uređenom sustavu

U odjeljku ćemo istražiti kako udarni presjeci, odnosno vjerojatnosti rekombinacije u pojedinim kanalima, ovise o visini barijere, jačini električnog polja, koncentraciji šupljina i brzini deekscitacije ekscitiranog stanja. Ovisnost o nekim parametrima se može kvalitativno asociirati s rezultatima mjerenja emisijskih spektara i učinkovitosti, opisanih u dijelu 3.1.3. Ovisnost o pojedinom parametru gledamo odvojeno, držeći ostale na fiksnim vrijednostima. No, treba imati na umu da će u stvarnim okolnostima, u dvoslojnim uređajima, promjena jednog parametra uzrokovati netrivialnu promjenu nekih od ostalih. Primjerice, ako promijenimo jakost električnog polja - parametar kojeg je u praksi najlakše kontrolirati - mijenjati će se i koncentracija šupljina na granici. Da saznamo kako, moramo uključiti rezultate *ovog* trodimenzionalnog računa u jednodimenzionalnu efektivnu simulaciju uređaja, koja bi onda proizvela samosuglasno rješenje. To izlazi iz okvira ovdje predstavljenog istraživanja. Iako se rezultati ne mogu kvantitativno povezati s opaženim varijacijama emisijskog spektra, kvalitativno identificiraju glavne uzroke.

Ovisnost o visini barijere Δ_0

Strujni profili na slici 3.9 sugeriraju znatno povećanje udarnog presjeka, odnosno vjerojatnosti rekombinacije, s povećanjem granične barijere Δ_0 . To se može



Slika 3.12: Vjerojatnosti rekombinacije u ovisnosti o visini barijere za tri vrijednosti polja F . Set debljih linija, označenih s ‘tot’ predstavlja ukupnu vjerojatnost rekombinacije $p\sigma_{tot}$. Setovi tanjih linija, označeni slovima ‘T’ i ‘P’, predstavljaju vjerojatnosti rekombinacije u ekscitonskom i ekscipleksnom kanalu, $p\sigma_T$ i $p\sigma_P$.

potvrditi direktnim izračunom udarnih presjeka, jed. (3.22). Slika 3.12 pokazuje ukupni udarni presjek, σ_{tot} , te parcijalne presjeke, σ_T i σ_P , skalirane s p^{-1} . Ukupni presjek kreće od vrijednosti bliske Langevinovoj u sistemu bez barijere, $\Delta_0 = 0$, i već kod srednje visokih barijera narasta do maksimalne vrijednosti, p^{-1} , kada rekombinacija nadolazećih elektrona postaje neizbježna. Za dani slučaj se radi o povećanju udarnog presjeka od *dva reda veličine*,¹¹ što jasno pokazuje prednost dvoslojnog dizajna naspram jednoslojnih OLED-a. To je također i direktni pokazatelj *magnitude* greške koju jednodimenzionalne efektivne simulacije uređaja čine kada zanemaruju korelirano kretanje naboja pri prijelazu barijere, pribjegavajući aproksimaciji srednjeg polja i korištenju Langevinovog udarnog presjeka.

S rastom ukupnog, raste i ekscitonski udarni presjek σ_T , koji je pri niskim barijerama praktički jednak ukupnom. Odsutnost ekscipleksne rekombinacije povezana je s nestabilnošću ekscipleksnog stanja pri barijerama kod kojih je $\Delta(r=0) < 0$, jed. (3.23). Stabilizacijom ekscipleksa, za $\Delta_0 - eFa > \Delta_{0c}$, raste i vjerojatnost rekombinacije u ekscipleksnom kanalu, te se kod vrlo visokih barijera praktički svi parovi anihiliraju kroz direktnu relaksaciju ekscipleksnog stanja. Posljedica je postojanje maksimuma u ekscitonskom udarnom presjeku pri nekoj vrijednosti visine barijere. Ta vrijednost ovisi o ostalim parametrima modela, kao što su omjer γ_P/γ_T , električno polje, itd. Kako ekscitoni pokazuju mnogo veću tenden-

¹¹Koliko je povećanje udarnog presjeka ovisi i o koncentraciji šupljina (vidi str. 96).

ciju radijativne relaksacije, u usporedbi s ekscipleksima, Maksimum σ_T odgovarati će maksimalnoj učinkovitosti uređaja. Postojati će, dakle, i optimalni izbor radnih parametara pri kojima je ekscitonska rekombinacija najvjerojatnija.

Ponašanje udarnih presjeka na slici 3.12 se može usporediti s emisijskim spektrima u uređajima u kojima je varirana visina granične barijere (slika 3.6). Kod uređaja s visokom barijerom udio ekscipleksne emisije u spektru je osjetno veći nego kod uređaja s nižim barijerama. Kontrast je manje zamjetan pri jačim poljima (koja odgovaraju većoj struji na slici 3.6), također u skladu s ponašanjem na slici 3.12.

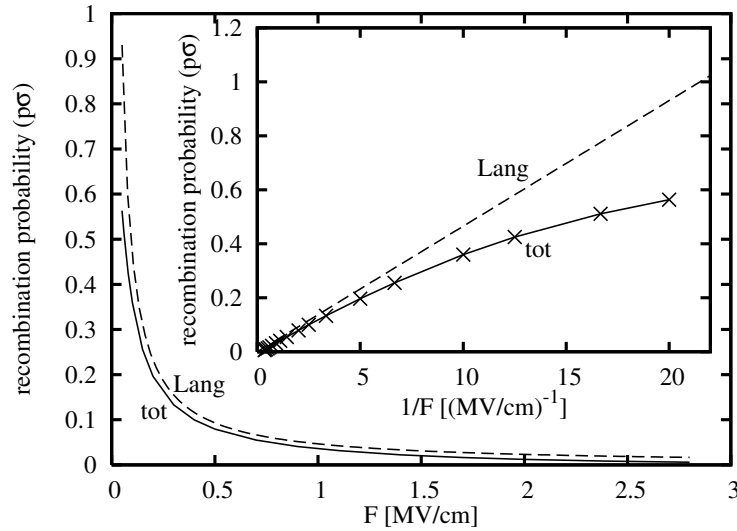
Ovisnost o primjenjenom električnom polju F

Polje je, među istraživanim parametrima, u praksi najlakše kontrolirati, promjenom napona na elektrodama. No, lokalno polje u okolini granične plohe ne mora odgovarati prosječnom polju u uređaju, niti se s njim nužno linearno skalirati.¹² Također, promjena napona vodi na promjenu koncentracije šupljina na graničnoj plohi. Stoga, iako je zgodno razmišljati o ovisnosti o polju udarnih presjeka kao o njihovoj naponskoj karakteristici, takvoj identifikaciji treba pristupiti s oprezom.

Postavimo li iščezavajuću barijeru, $\Delta_0 = 0$, možemo usporediti rezultate prijašnjih Monte-Carlo simulacija [142] s našima, koji su dobiveni drugačijim pristupom. Langevinov model predviđa inverznu ovisnost udarnog presjeka s poljem, jed. (3.6), ali Gartstein i suradnici su pokazali da udarni presjek raste sublinearno s F^{-1} za simetrični oblik vjerojatnosti skoka (slika 3.2 (a)), zbog mobilnosti ovisne o polju. Naši se rezultati, prikazani na slici 3.13, slažu s njihovim.

Prisutnost granice i energijske barijere uvelike mijenja situaciju (slika 3.14, gore). Dok za $\Delta_0 = 0$, udarni presjek σ_{tot} kontinuirano pada s poljem, pri višim barijerama ukupni udarni presjek je postojan, do uključenja *dovoljno* jakog polja, kada se vidi zamjetan pad rekombinacijske učinkovitosti zbog curenja elektrona kroz barijeru. Zanimljivo je ponašanje ekscitonskog udarnog presjeka. Pri niskim barijerama, on praktički odgovara ukupnom presjeku, i slijedi njegovu ovisnost o polju. No kod barijera većih od kritične vrijednosti, Δ_{0c} , ekscitonski presjek razvija maksimum pri nekoj konačnoj vrijednosti polja, F_{opt} . Na poljima slabijim od te vrijednosti, vjerojatnost ekscitonske rekombinacije raste s poljem, uslijed sniženja efektivne barijere između pozicija **P** i **T**, što olakšava prijelaz iz ekscipleksnog u ekscitonsko stanje. Pri jačim poljima, smanjenje ukupnog udarnog presjeka, zbog

¹²Prostorna raspodjela polja u dvoslojnom uređaju jako ovisi o injekcijskoj karakteristici elektroda, koje mogu biti vrlo različite i vrlo nelinearne.



Slika 3.13: Vjerojatnost rekombinacije u homogenom mediju, $\Delta_0 = 0$: $p\sigma_{tot}$, i Langevinova vrijednost $p\sigma_L$. Umetak pokazuje sublinearnu ovisnost udarnog presjeka σ_{tot} o inverzu električnog polja F .

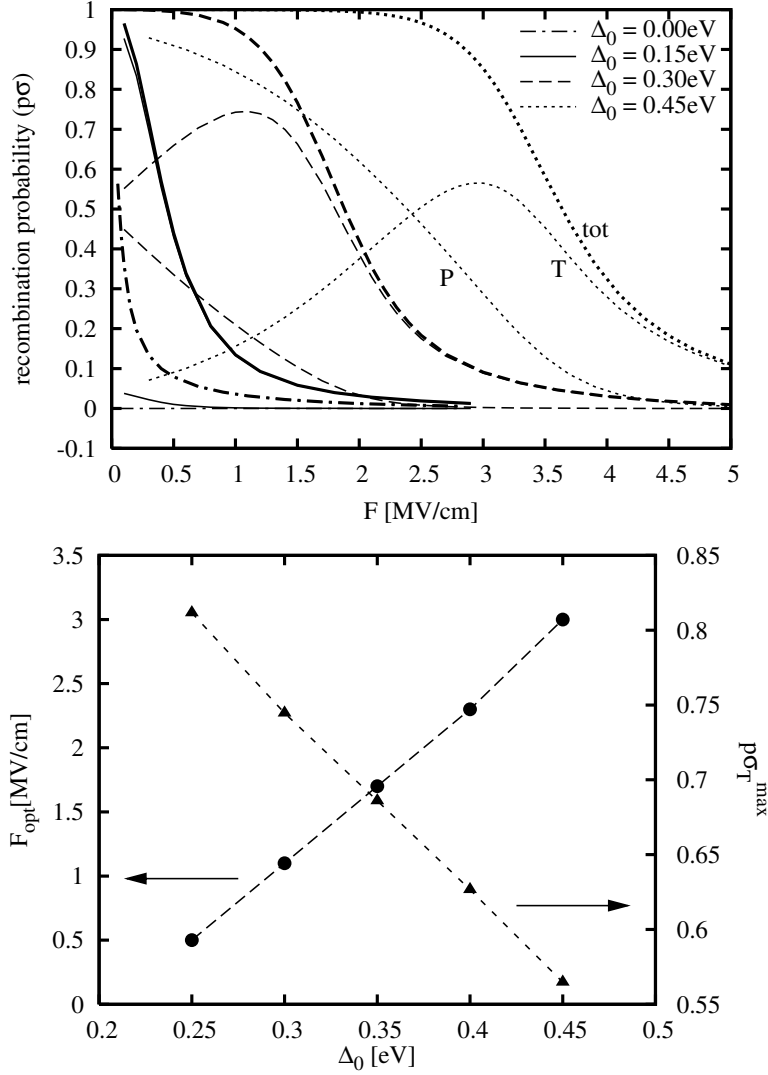
curenja elektrona kroz graničnu površinu, utjecati će na apsolutnu vjerojatnost ekscitonske i ekscipleksne rekombinacije. Optimalna jakost polja, F_{opt} , raste s visinom barijere. Optimalne jakosti, F_{opt} , i iznosi ekscitonskih maksimuma, σ_T^{max} , za različite visine barijere prikazani su na slici 3.14 ispod. I F_{opt} i σ_T^{max} se linearno mijenjaju s Δ_0 .

Odraz ovisnosti udarnih presjeka o polju može se uočiti u promjeni emisijskih spektara i emisijske učinkovitosti s promjenom napona, na slikama 3.6 i 3.5. Udio ekscitonske emisije raste s naponom, kao što udio ekscitonske rekombinacije u ukupnom udarnom presjeku raste s poljem. No optimalna učinkovitost uređaja se postiže na konačnoj vrijednosti napona, odnosno polja.

Utjecaj brzine relaksacije ekscipleksa γ_P

Utjecaj varijacije stope relaksacije ekscipleksa, γ_P , prikazan je na slici 3.15. Ukupni udarni presjek se *ne mijenja* s promjenom γ_P . To je za očekivati, jer taj parametar primarno utječe na stacionarne koncentracije u neposrednoj blizini šupljine. Elektroni koji bivaju privučeni u to područje će se sigurno rekombinirati, bilo u ekscitonskom ili u ekscipleksnom kanalu. Stopa γ_P će stoga utjecati samo na *omjer* rekombinacije u ekscitonskom i ekscipleksnom kanalu. Sa slike 3 je vidljivo da će, kada je relaksacija ekscipleksnog stanja sporija, ekscitonska rekombinacija biti izraženija, i dominantnija u mnogo širem području visina barijere.

Omjer σ_P/σ_T možemo, kod visokih barijera, predvidjeti analitički. Tok struje

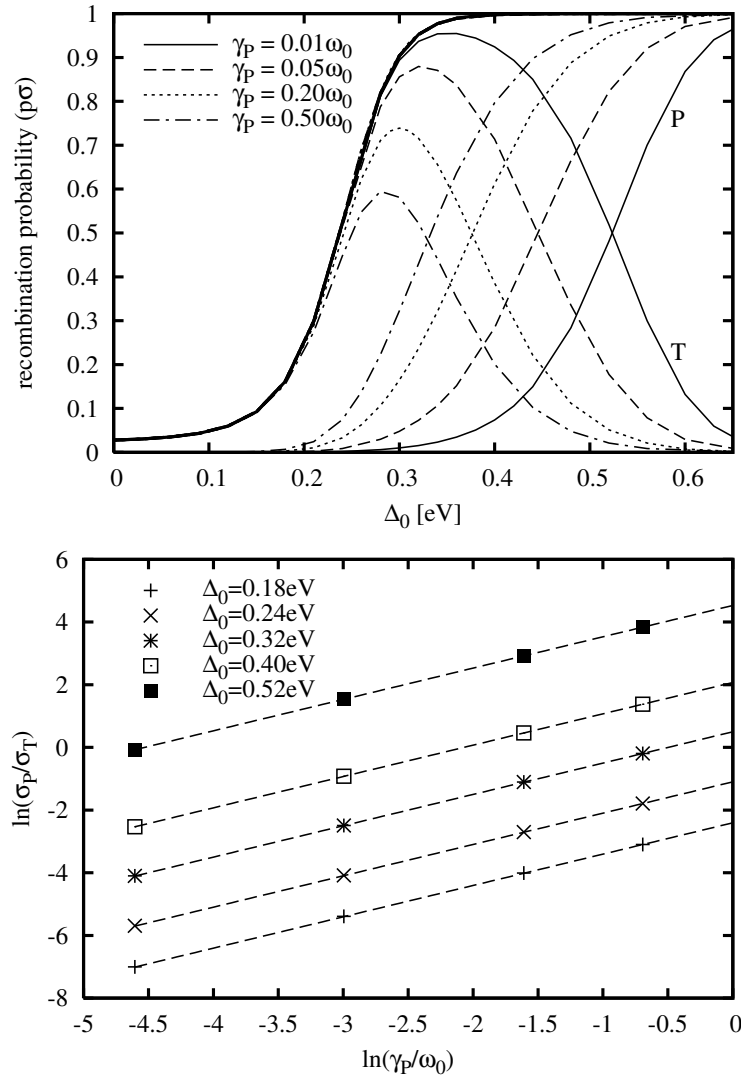


Slika 3.14: Gore: Vjerojatnosti rekombinacije u ovisnosti o električnom polju, u homogenom mediju ($\Delta_0 = 0$) i na granici dva sloja, za tri visine barijere Δ_0 . Vjerojatnosti su označene kao na slici 3.12. Dolje: Iznos maksimuma vjerojatnosti ekscitonske rekombinacije, $p\sigma_T^{max}$, i optimalne jakosti polja, F_{opt} , za razne visine barijere Δ_0 .

na slici 3.9 ukazuje da će tada većina elektrona na **T** čvorište doći prešavši barijeru s **P** čvorišta. Dakle, eksciton će se formirati iz heterograničnog eksclipseksa. Jednadžba kontinuiteta na mjestu **T** će imati dva dominantna člana: priljev s **P** čvorišta i odljev u ekscitonskom rekombinacijskom kanalu,

$$n_P \omega_0 \exp\left(-\frac{\Delta(0)}{2T}\right) - n_T \gamma_T \approx 0. \quad (3.26)$$

Omjer udarnih presjeka je dan omjerom rekombinacijskih tokova $n_T \gamma_T$ i $n_P \gamma_P$. Iz

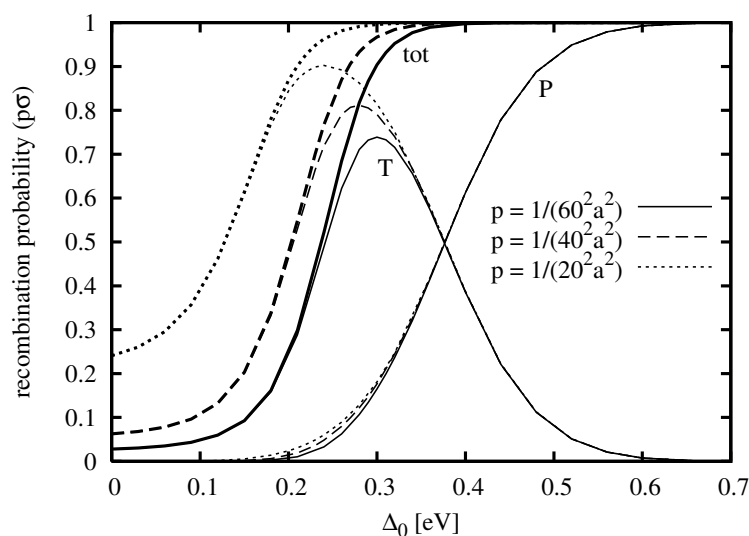


Slika 3.15: Gore: Vjerojatnosti rekombinacije u ovisnosti o visini barijere za različite stope relaksacije ekscipleksa, γ_P . Vjerojatnosti su označene kao na slici 3.12. Dolje: Omjeri udarnih presjeka u ekscipleksnom i ekscitonskom kanalu, σ_P/σ_T , u ovisnosti o stopi relaksacije, γ_P , prikazani na log-log skali za razne iznose barijera. Linije-vodilje (crtkano) imaju nagib 1.

jednadžbe (3.26) dobivamo

$$\frac{\sigma_P}{\sigma_T} = \frac{\gamma_P}{\omega_0} \exp\left(\frac{\Delta(0)}{2T}\right). \quad (3.27)$$

Provjera izraza (3.27) predstavljena je na slici 3.15, dolje. Relacija se pokazuje ispravnom, ne samo kod visokih barijera, već za barijere *niže* od kritične vrijednosti Δ_{0c} . Zaključujemo da je kulonski asistiran prijelaz elektrona preko granične plohe *jako koreliran* s formacijom ekscitona, do koje dolazi *skoro isključivo* iz graničnog



Slika 3.16: Vjerojatnosti rekombinacije u ovisnosti o visini barijere za tri iznosa površinske koncentracije meta, p . Vjerojatnosti su označene kao na slici 3.12.

ekscipleksnog stanja.

Utjecaj plošne koncentracije meta p

Promjenom lateralne dimenzije, L , možemo varirati plošnu koncentraciju meta, $p = L^{-2}$. Isprobane vrijednosti $L = 20, 40$ i 60 odgovaraju koncentracijama od $6.94 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, $1.74 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ i $7.72 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Povećanje koncentracije vodi na porast rekombinacije pri niskim barijerama, pri čemu je dobitak u potpunosti u ekscitonskom kanalu (slika 3.16). Vjerojatnost rekombinacije u $\Delta_0 = 0$ granici raste linearno s koncentracijom za dani raspon koncentracija, budući da još ne doseže područje zasićenja. Maksimum vjerojatnosti ekscitonske rekombinacije raste s koncentracijom i pomjera se k nižim visinama barijere. No relativna promjena je mala: maksimum $p\sigma_T$ poraste za oko 25% kada se koncentracija meta poveća za red veličine.

Uzrok tako slabe ovisnosti je u vrlo strmom rastu ukupne vjerojatnosti rekombinacije s visinom barijere. Kod visina barijere kod kojih se pojavljuje ekscitonski maksimum, tj. kod visina barijere kod kojih se utjecaj ekscipleksne rekombinacije počinje osjećati, $\Delta_0 \approx 0.2 - 0.3 \text{ eV}$ na slici 3.16, ukupna vjerojatnost rekombinacije već počinje saturirati prema jedinici. Zbog toga, već relativno visokom, ekscitonskom udarnom presjeku ostaje malo mjesta za daljni rast s koncentracijom. Za očekivati je da bi u području znatno nižih koncentracija, varijacija ekscitonskog udarnog presjeka bila izraženija.

Vjerojatnost rekombinacije u ekscipleksnom kanalu ne pokazuje skoro nikakvu

ovisnost o koncentraciji meta. Tome je također razlog što u području testiranih koncentracija ekscipleksni udarni presjek postaje primjetan tek kod visina barijere kod kojih je ukupna vjerojatnost rekombinacije bliska jedinici. Tada je vjerojatnost ekscipleksne rekombinacije određena isključivo omjerom parcijalnih udarnih presjeka, jed. (3.27):

$$\begin{aligned} p\sigma_P &= p\sigma_{tot} \frac{\sigma_P}{\sigma_P + \sigma_T} = \frac{p\sigma_{tot}}{1 + \frac{\sigma_T}{\sigma_P}} \\ &\approx \left(1 + \frac{\sigma_T}{\sigma_P}\right)^{-1}. \end{aligned} \quad (3.28)$$

Kao i u ekscitonskom slučaju, utjecaj koncentracije meta na vjerojatnost rekombinacije u ekscipleksnom kanalu bi mogao biti izraženiji u području vrlo niskih koncentracija.

Ipak, *testirano* područje koncentracija je upravo područje koje se može realno očekivati pri radu uređaja. Stoga mala varijacija položaja i iznosa ekscitonskog maksimuma s promjenom koncentracije upućuje na prihvatljivost povezivanja ovisnosti udarnih presjeka o polju s eksperimentalno mjerenim ovisnostima spektralnih profila i učinkovitosti uređaja s primjenjenim naponom.

3.2.4 Utjecaj nereda

Kakav je utjecaj energijskog nereda i neravnosti granične površine, istražili smo odvojeno. *Energijski nered* unesen je varijacijom osnovnih LUMO energija, $E_{LUMO,i} \rightarrow E_{LUMO,i} + \delta_i$, gdje je član δ_i dobiven računanjem potencijala nasumično orijentiranih električnih dipola (vidi dodatak E). Tako formiran energijski nered je prostorno koreliran, s dugodosežnim korelacijama, $\langle \delta_i \delta_j \rangle \sim r_{ij}^{-1}$. Jakost nereda određena je varijancom $\sigma_E = \langle \delta_i^2 \rangle$. Ista jakost nereda σ_E prisutna je u oba materijala. Nismo istraživali mogućnost nezavisne varijacije nereda u pojedinom materijalu.

Neravna granična površina ostvarena je varijacijom pozicije, $x = x_G(y, z)$, na kojoj $E_{LUMO,(x,y,z)}$ prelazi iz vrijednosti E_A u E_B . Pozicija skoka u energiji označava granicu dva materijala, koja će stoga varirati oko neke srednje x pozicije. Dozvolili smo varijaciju granične pozicije za jedan ili dva monosloja, dakle, vrijedi $L_x/2 \leq x_G(y, z) \leq L_x/2 + 1$ ili $L_x/2 - 1 \leq x_G(y, z) \leq L_x/2 + 1$ (vidi shemu na slici 3.18). Šupljina se uvijek nalazi odmah iza granične površine, $\mathbf{T} = \left(x_G\left(\frac{L}{2}, \frac{L}{2}\right) + 1, \frac{L}{2}, \frac{L}{2}\right)$. Zbog neravnosti granice, otvorena je mogućnost da se više prvih susjeda šupljinske pozicije \mathbf{T} nalazi u prvom materijalu. Sva takva čvorišta i dobri su kandidati za formaciju ekscipleksa i glavna jednadžba za ta čvorišta je izmijenjena dodavanjem člana ekscipleksne rekombinacije, $-n_i\gamma_P$.

Napravljeno je više (tipično šest) realizacija nereda, i prikazani udarni presjeci

su uprosječeni preko tih realizacija. Standardna devijacija preko realizacija, proračunata za ukupni udarni presjek, je relativno mala, no kod parcijalnih presjeka je značajna. Razlog je što su relativni iznosi ekscitonskog i ekscipleksnog udarnog presjeka određeni energijskim reljefom u neposrednoj okolini \mathbf{T} čvorišta, dok je ukupni udarni presjek određen vjerojatnošću da će elektron, s neke udaljene lokacije na graničnoj površini, doći do šupljine. Stoga σ_{tot} reflektira uprosječeno ‘putno iskustvo’ elektrona, te je fluktuacija σ_{tot} , kod pojedinih realizacija nereda, manja.

Energijski nered

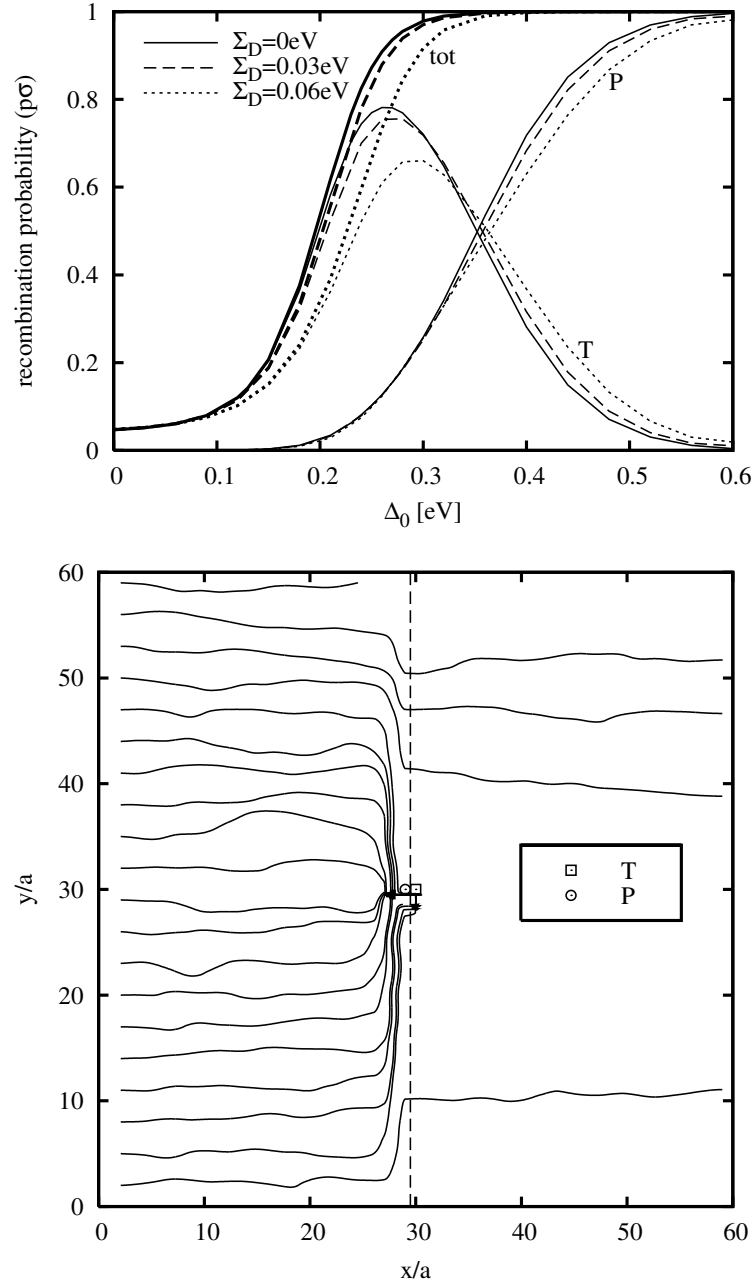
Uključivanje energijskog nereda ne mijenja kvalitativno ponašanje udarnih presjeka, što znači da zaključci vezani za udarne presjeke u uređenom sustavu ostaju primjenjivi. Tok struje (slika 3.17, dolje) pokazuje da nered uzrokuje krivudanje strujnica,¹³ no glavne odlike toka iz uređenog sustava (slika 3.9) su zadržane. Slika 3.17, gore, prikazuje ovisnost udarnih presjeka o visini barijere u slučaju iščezavajućeg, $\sigma_E = 0$, slabijeg, $\sigma_E = 0.03$ eV, i jačeg, $\sigma_E = 0.06$ eV, nereda. Energijski nered smanjuje ukupni udarni presjek, te znatno mijenja vjerojatnost rekombinacije u ekscitonskom kanalu: njen maksimum se smanjuje, a položaj maksimuma se pomiče na više energijske barijere. Zanimljiva posljedica je veći udio ekscitonske rekombinacije pri jako visokim barijerama.

Razlog sniženja udarnog presjeka je dvojak. S jedne strane, povećanje energijskog nereda vodi na smanjenje elektronske mobilnosti u predgraničnom sloju. Elektronu stoga treba više vremena da stigne do šupljine, i veća je vjerojatnost da će ‘iscuriti’ kroz granicu u tom vremenu. S druge strane, vjerojatnost prelaska kroz granicu je mjestimice povećana, budući da će u visinu barijere, jed. (3.23), sada ulaziti i razlika slučajnih članova, δ_i , na susjednim čvorištima na suprotnim stranama granične površine. Nered tako stvara ‘pukotine’ u graničnom zidu, kroz koje je vjerojatnost prijelaza - koja raste eksponencijalno s razlikom energija - izrazito povećana.

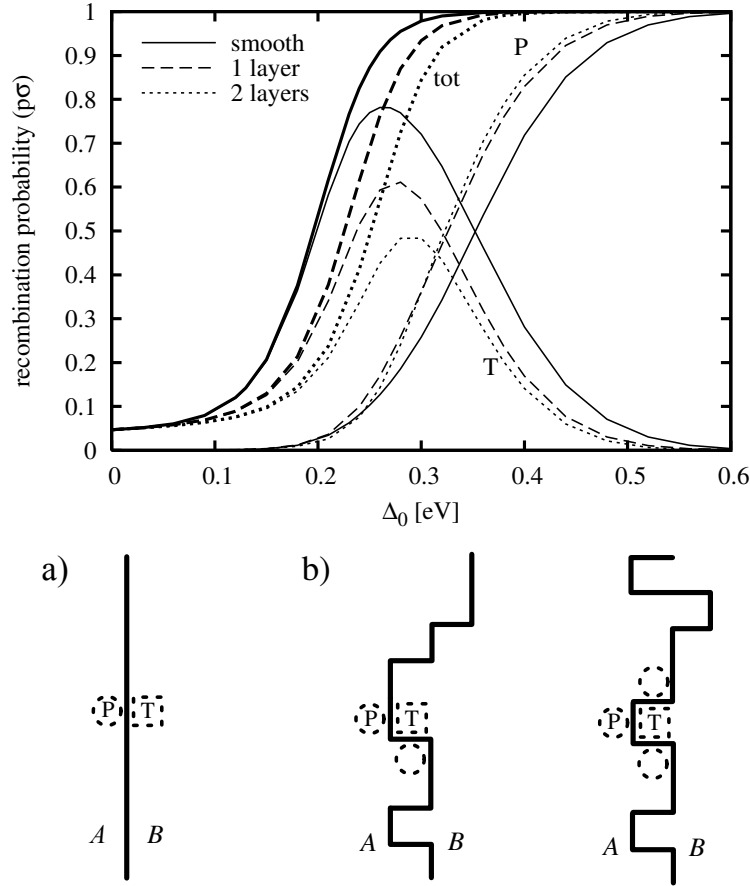
Hrapavost heterogranice

Neravnost granične površine se, u prisustvu, na nju okomitog, vanjskog polja, može interpretirati kao energijski nered po površini. Pomak granice za jedan

¹³Ozna simetrija sustava je izgubljena u prisustvu nereda. Strujnice zbog toga krivudaju u sve tri dimenzije. Slika 3.17 zapravo pokazuje tok $x-y$ projekcije elektronske struje. Krivudanje strujnica odraz je filamentizacije toka, o kojoj će biti riječi u poglavlju 4.



Slika 3.17: Gore: Vjerojatnosti rekombinacije u ovisnosti o visini barijere u uređenom sustavu i u sustavima s jakošću nereda od 0.03 eV i 0.06 eV. Vjerojatnosti su označene kao na slici 3.12. Dolje: Strujnice u sustavu s energijskim neredom jakosti $\sigma_E = 0.03$ eV, s visinom granične barijere $\Delta_0 = 0.21$ eV, pri polju od $F = 0.9$ MV/cm.



Slika 3.18: Gore: Vjerojatnosti rekombinacije u ovisnosti o visini barijere u sustavu s ravnom heterogranicom, i sustavima u kojima je granica neravna, varirajući kroz jedan i dva monosloja. Vjerojatnosti su označene kao na slici 3.12. Dolje: Shematski prikaz glatke granične površine (a), i hrapave površine (b), koja varira u poziciji kroz dva monosloja. Označeno je mjesto ekscitonske rekombinacije (crtkani kvadrat sa slovom ‘T’) i novostvorena mjesta za ekscipleksnu rekombinaciju (crtkani krugovi).

monosloj mijenja energiju čvorišta na granici za iznos eFa . Standardna devijacija tih energija će za granicu čija pozicija varira za jedan monosloj, pri polju od $F = 0.8 \text{ MV/cm}$, iznositi oko 0.02 eV . Za grublju graničnu površinu, koja varira kroz dva monosloja, devijacija će biti $\sim 0.04 \text{ eV}$. Ove su vrijednosti slične jakostima energijskog nereda, σ_E , za koje smo računali udarne presjeke.

Udarni presjeci pokazuju znatniju promjenu, kod varijacije strukturnog nereda, odnosu na promjenu pri varijaciji energijskog nereda (slika 3.18 gore). Drastično smanjenje vidljivo je u vjerojatnosti ekscitonske rekombinacije. Zbog mogućnosti višestrukih lokacija za formaciju ekscipleksa, više će se elektron-šupljina parova anihilirati njegovom deekscitacijom. Maksimum vjerojatnosti ekscitonske rekombinacije

binacije je u slučaju dva monosloja grube površine skoro upola manji nego za ravnu graničnu površinu. Možemo zaključiti da neravnost granice među organskim slojevima ima znatno izraženiji negativan učinak na učinkovitost elektroluminescencije u OLED-ima, nego što ima energijski nered HOMO/LUMO slojeva u materijalima koji tvore granicu.

3.3 Zaključci

U ovom poglavlju predstavio sam model rekombinacije na organskoj heterogranici, u kojem se taj proces svodi na problem stacionarnog toka elektronske struje u energijskom reljefu kojeg tvore kulonski potencijal šupljine, homogena ‘padina’ vanjskog polja, i energijski prag na granici. Model je u tom pogledu proširenje pristupa Gartsteina i suradnika [142] na problem rekombinacije na granici dva materijala. U dijelu se model nastavlja i na dvodimenzionalni pristup istom problemu u radu Greenhama i Bobberta. [144] Naš model potvrđuje zaključke tih radova, u područjima u kojima su njihovi pristupi ispravni: (I) poput Gartsteina i suradnika nalazimo sub-Langevinovo ponašanje rekombinacijskog udarnog presjeka u homogenom mediju (slika 3.13); (II) također nalazimo da se prijelaz naboja preko granične barijere, već pri srednje visokim barijerama, pretežno odvija uz elektrostatsku asistenciju bliskog suprotnog naboja, dakle prijelaz granice i rekombinacija su jako korelirani procesi. Time je potvrđena osnovna premisa dvodimenzionalnog modela u radu [144] i predviđanje tog modela o znatno smanjenoj akumulaciji naboja na heterogranici (slika 3.10). Smanjenje stacionarnih polaronskih koncentracija ukazuje i na nužnost reevaluacije utjecaja koji gašenje ekscitona na polaronima [94, 111, 112] ima na ukupnu emisijsku učinkovitost.

U predstavljenom pristupu pratimo zasebno dva istaknuta kanala rekombinacije i njihov međusobni odnos. Tako saznajemo da, čak i kod vrlo niskih graničnih barijera, eksciton nastaje isključivo iz, prijelaznog, heterograničnog ekscipleksnog stanja. Razlika između granica s niskom i s visokom energijskom barijerom je u tome što visoke barijere stabiliziraju ekscipleks dovoljno dugo da se on deekscitira direktno, bez formacije molekularnog ekscitona. Zbog toga udarni presjek za ekscipleksnu rekombinaciju postaje primjetan tek kod viših barijera. Ova dinamika pobuđenih stanja može se kvantitativno sažeti u jednostavnu relaciju koja određuje omjer njihovih udarnih presjeka, jed. (3.27). U principu, tu relaciju je moguće eksperimentalno provjeriti. Promjena odnosa ekscitonske i ekscipleksne emisije u mjerenim spektrima, s mijenjanjem izbora materijala i električnog polja (slika 3.6), u kvalitativnom je skladu s našim zaključcima i s relacijom

(3.27).

Povećanje ukupne vjerojatnosti rekombinacije na granici, u kombinaciji s dinamikom pobuđenih stanja, kao posljedicu ima postojanje optimalnih vrijednosti radnih parametara, npr. jakosti vanjskog polja, kod kojih se postiže maksimum ekscitonske rekombinacije, a time i emisijske učinkovitosti. Iako se optimalne jakosti električnog polja, F_{opt} , na slici 3.14, ne mogu prevesti u optimalne radne napone, bez dodatnog modeliranja cijelog uređaja, i ovi rezultati su kvalitativno u skladu s mjerenom promjenom emisijske učinkovitosti (slika 3.5).

Simulacijom rekombinacije u neuređenom sistemu, pokazali smo da energijski nered - neizbježan sudionik svih elektronskih procesa u amorfnim organicima - smanjuje učinkovitost elektronske rekombinacije na granici. Neravnost granične površine ima još veći negativan utjecaj na emisijsku učinkovitost, zbog veće mogućnosti za stvaranje ekscipleksa. Na taj faktor je moguće u velikoj mjeri utjecati prilikom spravljanja višeslojnih filmova, pa je stoga ovaj rezultat i od direktne praktične važnosti.

Iako je usporedba rezultata simulacije jednog *dijela* uređaja s mjerenim emisijskim spektrima i učinkovitostima uređaja nužno na kvalitativnoj razini, konkretne vrijednosti udarnih presjeka se mogu parametrizirati i upotrijebiti kao element ispravnijih simulacija cijelih uređaja. Napomenimo da su i dosadašnje simulacije bile uspješne u predviđanju vanjske emisijske učinkovitosti, kompenzirajući mnogo manju, Langevinovu, stopu rekombinacije s mnogo većom pretpostavljenom koncentracijom nakupljenog naboja.¹⁴ Ali zbog krivog modela ‘u pozadini’, one ne uzimaju u obzir mogućnost ekscipleksne rekombinacije. Uključivanje rezultata ovog poglavlja u jednodimenzionalne modele uređaja dozvolilo bi ne samo bolje i ispravnije predviđanje rekombinacijske struje i učinkovitosti, već i predviđanje spektralnih svojstava emitirane svjetlosti.

¹⁴Ova uspješnost je ograničena na predviđanje *stacionarnih* vrijednosti. Tranzijentne simulacije predviđaju *dug* proces postupne akumulacije naboja - što se ne opaža u stvarnosti. Repliranje tranzijentnog ponašanja u prošlosti je zahtjevalo renormalizaciju ‘efektivnih’ barijera na heterogranici. [138].

4

Transport pri jakom polju i efektivna temperatura

Rad izložen u ovom poglavlju, i predstavljen u člancima [129] i [148], vezan je za pojavu efektivne temperature kao parametra koji opisuje ansambl nosioca u stacionarnom toku pri jakom električnom polju. U organskim tankim filmovima, vođenje se odvija pri vrlo jakim poljima, reda MV/cm. Elektronski podsustav je, u takvim uvjetima, daleko od termodinamičke ravnoteže, što se odražava u o polju ovisnoj elektronskoj mobilnosti.

Transport u sustavima daleko od ravnoteže, općenito je neriješen problem,¹ no pojavljuju se ideje o tome iz kakve bi polazne *mentalne slike* elektronskog ansambla trebalo moći formirati teoriju. Ovo poglavlje posvećeno je *dvjema* takvim slikama.

Prva slika je vezana uz pojavu *efektivne* temperature, koja može opisati raspodjelu nosioca po energijama i parametrizirati transportne veličine, prvotno zamijećenu u simulacijama transporta kroz eksponencijalnu raspodjelu lokaliziranih stanja po energijama. [149] Pojava je kasnije opažena i kod transporta u gausijanskoj raspodjeli stanja, dakle u energijskom neredu asociranom s HOMO i LUMO nivoima u amorfnim organicima. [121, 150]

Druga se slika nameće na osnovi rezultata simulacija ako gledamo raspodjelu nosioca, ne po energijama, već u prostoru. Tok naboja je *filamentiziran*: postrojen je u *strujne niti* (filamente), unutar kojih je gustoća struje redovima veličine veća nego izvan njih. Tok elektrona je dakle kvazi-jednodimenzionalan. Nije jasno kako povezati sliku filamentiziranog toka sa slikom elektronskog plina ravnomjerno zagrijanog na neku efektivnu temperaturu.

Rad predstavljen u ovom poglavlju povezuje te dvije slike. Problemu smo pri-

¹Ne postoji općenita teorija, poput Kubo teorije razvijene za procese u sustavima blizu ravnoteže.

stupili istraživši svojstva elektronskog ansambla pri stacionarnom toku, u jednoj i tri dimenzije. Podvrdili smo postojanje efektivne temperature, a u jednoj dimenziji smo našli i analitički izraz za nju. Pokazali smo da efektivna temperatura daje približan opis ansambla, ali i da *ne može* poslužiti za parametrizaciju transportnih veličina. Ansambl se može bolje opisati dvoparametarskom raspodjelom, u kojoj se, uz efektivnu temperaturu, pojavljuje i mjera lokalnih odstupanja od pseudo-ravnotežne raspodjele. Povezali smo ova odstupanja s filamentizacijom strujnog toka i identificirali ih kao ključan sastojak potreban za konstrukciju potpune slike transporta.

4.1 Pozadina

Prije izlaganja rezultata našeg istraživanja, predstaviti ću sažetak drugih radova vezanih za pojavu efektivne temperature pri transportu u eksponencijalnoj i normalnoj raspodjeli stanja, i za filamentizaciju struje.

4.1.1 Efektivna temperatura u modelima s eksponencijalnom distribucijom stanja

Eksponencijalni rep u gustoći stanja susreće se u amorfnim anorganskim filmovima, npr. od hidrogeniziranog silicija, a -Si:H. Iznad određene energije, tzv. praga mobilnosti, elektronska stanja su delokalizirana i tvore vrpcu. Stanja s energijama ispod praga mobilnosti su rijetka i lokalizirana, a njihova distribucija u energiji ima eksponencijalni oblik, $g(E) = (N_T/E_T) \exp(E/E_T)$. Fermijev nivo se nalazi znatno ispod praga mobilnosti, dakle duboko unutar tog eksponencijalnog repa. Pri višim temperaturama transport se dominantno odvija zahvaljujući termalno pobuđenim elektronima, u delokaliziranim stanjima s energijama iznad praga mobilnosti. Na niskim temperaturama, vođenje se odvija u VRH režimu, skokovima između dalekih, lokaliziranih, stanja koja su u blizini Fermijevog nivoa, E_f . Između ova dva režima, postoji raspon temperatura unutar kojih se transport također odvija u VRH režimu, ali između stanja u blizini, više, tzv. transportne energije.

Skočni transport u eksponencijalnom repu pri malim poljima

U omskom režimu, pri slabim poljima, vodljivost se može izraziti² kao integral *parcijalnih* vodljivosti, $d\sigma(E)$, elektrona u stanjima s energijom između E i $E+dE$,

$$d\sigma(E) = \mu(E)dn(E) = \frac{e^2}{T}D(E)g(E) \exp\left(\frac{E - E_f}{T}\right) dE. \quad (4.1)$$

$D(E)$ je difuzijska konstanta elektrona energije E , koja ovisi o prosječnoj udaljenosti među stanjima energije E , i o lokalizacijskoj duljini elektrona λ . Maksimalna parcijalne vodljivosti nalazi se na tzv. *transportnoj energiji*,

$$E_{tr} = E_M - 3E_T \ln\left(\frac{3E_T \lambda}{T} N_T^{1/3}\right), \quad (4.2)$$

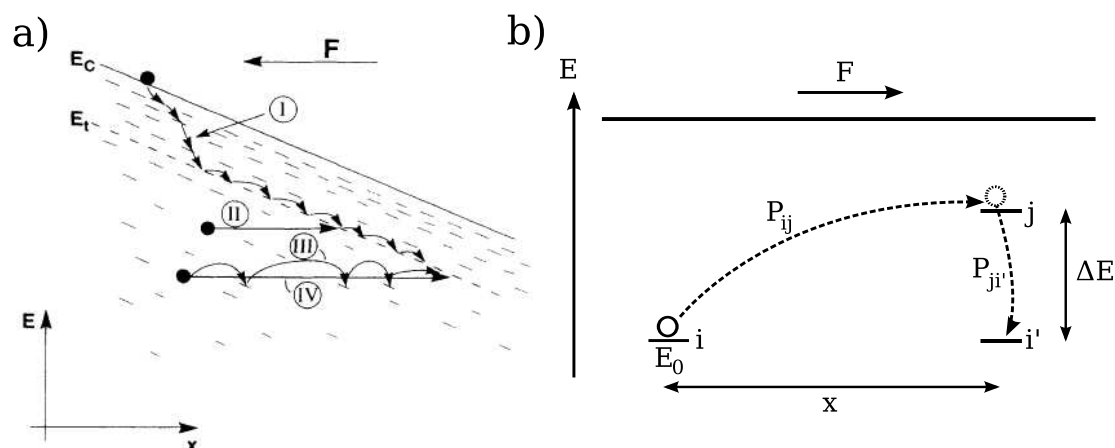
gdje je E_M prag mobilnosti, a N_T koncentracija lokaliziranih stanja.

Koncept transportne energije se pokazao ključnim za razumijevanje transporta u sistemima s eksponencijalnom distribucijom lokaliziranih stanja-zamki. Maksimalna parcijalne vodljivosti na toj energiji znači da se vođenje struje primarno odvija skokovima elektrona među stanjima s energijama bliskim E_{tr} . Na nižim temperaturama transportna energija tako preuzima ulogu ruba mobilnosti. Analiza vjerojatnosti skokova među pojedinim stanjima pokazuje da elektronima s energijom iznad E_{tr} , najvjerojatnija stanja za doskok imaju energiju manju od polazne - dakle, takvi će se elektroni skokovima spuštati u energiji. [152] Elektronima s energijom ispod E_{tr} , najvjerojatnija su stanja za doskok upravo ona s energijom E_{tr} . Tako možemo formirati jednu *sliku* vođenja skokovima u eksponencijalnoj distribuciji stanja, pri slabim poljima, u kojoj elektroni skokovima dolaze do transportne energije, i nadalje se zadržavaju u njenoj blizini (slika 4.1 (a)).

Jaka polja i efektivna temperatura

Pri jakim poljima sistem je daleko od ravnoteže i korištenje ravnotežne distribucije u računu transportnih svojstava više nije ispravno. Shklovskii je predložio da se utjecaj jakog polja može svesti na povećanje, sada efektivne, temperature elektronskog podsistema. [149] Specifično, pri $T = 0$, elektron, umjesto iz fononskog podsistema, može energiju uzeti iz električnog polja. Skokom preko udaljenosti x , u smjeru pada elektrostatskog potencijala, elektron može, s polaznog stanja energije E_0 , doći na stanje više energije, $E_0 + eFx \equiv E_0 + \Delta E$ (vidi sliku 4.1 (b)).

²Izlaganje ravnotežnoga transporta u eksponencijalnom repu, koje slijedi, preuzeto je iz [149, 151].



Slika 4.1: (a): Slika skočnog vođenja u eksponencijalnom repu, preuzeto iz [153]. Pri slabim poljima skokovi iz dubokih stanja završavaju u blizini transportne energije. [152] Pri jakim poljima, do transportnog nivoa potrebno je izvesti više skokova (put III). [154] (b): Skica modela vođenja na jakom polju pri niskoj temperaturi. Vjerojatnosti skoka sa stanja i na stanje j i skoka sa stanja j na stanje i' , zadovoljavati će ‘slabi’ princip mikroravnoteže s efektivnom temperaturom, $P_{ij}/P_{ji'} = \exp(-\Delta E/T_{eff})$.

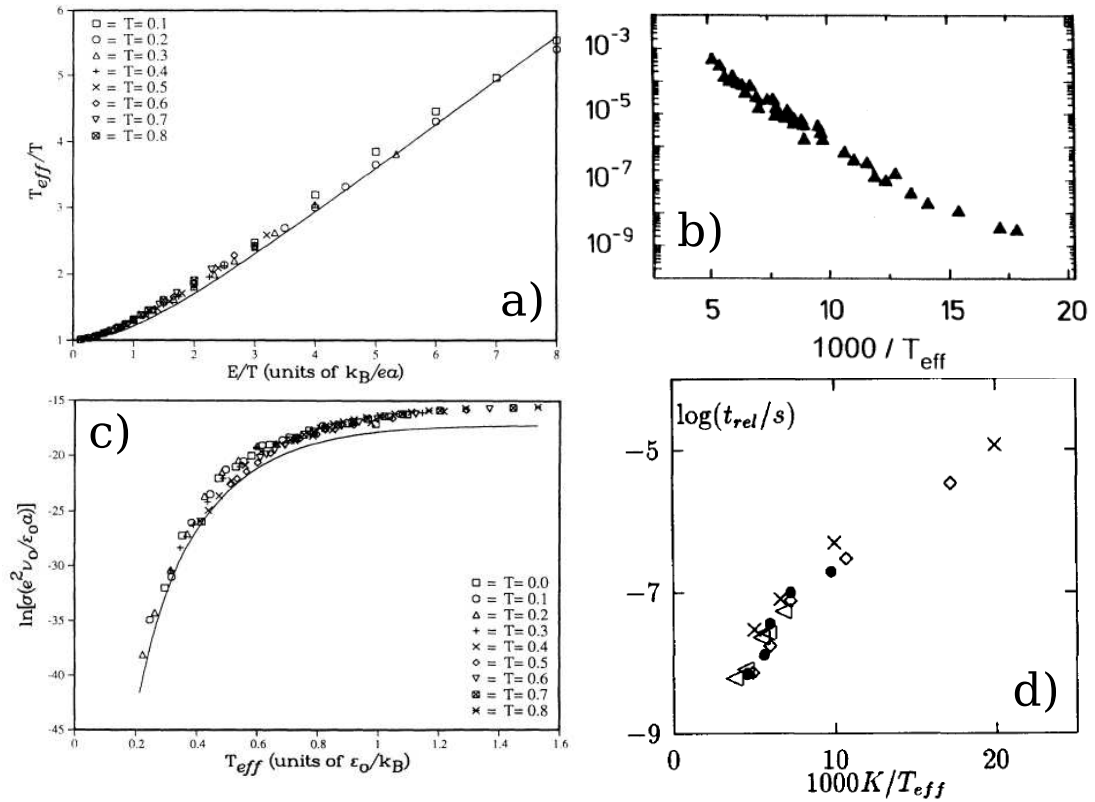
Vjerojatnost takvog skoka, koja ovisi o udaljenosti x , može se formalno izraziti kao toplinski pobuđeni prijelaz,³ $P \propto \omega_0 \exp(-2x/\lambda) = \omega_0 \exp(-\Delta E/T_{eff})$, pri fiktivnoj temperaturi $T_{eff} = eF\lambda/2$. Ako vjerojatnost relaksacije, tj. skoka na energijski niža stanja, ne ovisi o energijskoj razlici,⁴ vrijediti će svojevrsni ‘slabi’ princip mikroravnoteže s temperaturom T_{eff} .⁵ Raspodjela elektrona po energijama stanja imati će ravnotežni, Boltzmannov oblik, $f(E) = \exp((E - E_F)/T_{eff})$. Transportna svojstva, poput vodljivosti, mogu se dobiti jednakim računom kao i u slučaju slabih polja, ali koristeći novu raspodjelu. Konkretno, transportna energija će zadržati isti oblik, jed. (4.2), ali s efektivnom temperaturom, T_{eff} , umjesto ambijentalne, $T = 0$.

Simulacijom se može provjeriti ispravnost gornjeg zaključivanja, kao i vidjeti kako se ponaša stacionarna raspodjela nosioca po energijama pri *konačnim* temperaturama, $T > 0$. Marianer i Shklovskii [149] su, numeričkim rješavanjem glavne jednadžbe, potvrdili pretpostavku o stacionarnoj raspodjeli opisanoj efektivnom temperaturom i našli fenomenološki izraz za T_{eff} pri konačnom polju F i tempe-

³S Miller-Abrahamsovom ovisnošću o energijskoj razlici.

⁴Što vrijedi dokle god u bliskom susjedstvu postoje niža stanja za doskok.

⁵‘Slabi’ princip povezuje vjerojatnost skoka s *udaljenog* stanja niže energije na stanje više energije i vjerojatnost skoka sa stanja više na stanja niže energije koja su u *blizini*. Ako je sustav homogen, pa raspodjela nosioca po energijama ne ovisi o položaju, i ovakav *slabi* princip bi trebao moći uzrokovati pseudoravnotežnu raspodjelu nosioca.



Slika 4.2: Efektivna temperatura u eksponencijalnoj raspodjeli stanja po energijama. (a) i (c): Efektivna temperatura u ovisnosti o polju i vodljivost u ovisnosti o efektivnoj temperaturi. [149] (b): Mobilnost u ovisnosti o inverzu efektivne temperature. [154] (d): Vrijeme relaksacije u ovisnosti o efektivnoj temperaturi. [155]

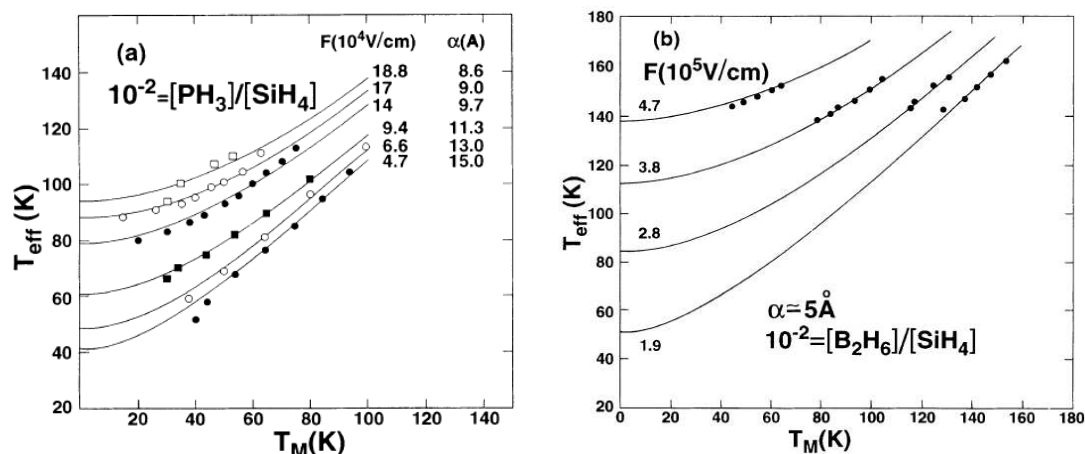
raturi T (slika 4.2 (a)):

$$T_{eff}^2(F, T) = T^2 + (\gamma e F \lambda)^2, \quad (4.3)$$

gdje je $\gamma = 0.67$. Izraz (4.3) odstupa oko 30% od predviđenog ponašanja, $T_{eff} = eF\lambda/2$, pri $T = 0$. Rješenje glavne jednadžbe također pokazuje da se vodljivost na jakim poljima može aproksimativno parametrizirati efektivnom temperaturom (slika 4.2 (c)). Monte-Carlo simulacija je potvrdila izraz (4.3) za efektivnu temperaturu koja opisuje raspodjelu nosioca, a pomoću simulacije je utvrđeno da takva efektivna temperatura parametrizira i vrijeme relaksacije fotoinduciranih nosioca⁶ (slika 4.2 (d)). [155]

Mjerenja vodljivosti na *a*-Si:H filmovima, dopiranima fosforom i borom, dala su rezultate “ne u neskladu” s izrazom (4.3). [153] Identifikacija vodljivosti pri

⁶Dakle, nosioca koji su inicijalno ravnomjerno raspoređeni.



Slika 4.3: Efektivna temperatura u a -Si:H filmovima dopiranima fosforom (lijevo) i borom (desno). [153] Točke predstavljaju temperaturu pri kojima je ravnotežna vodljivost jednaka vodljivosti na jakom polju pri temperaturi T_M . Linije su prilagodbe na izraz (4.3). Kod fosforom dopiranih filmova je prilikom prilagodbe bilo potrebno varirati lokalizacijsku duljina α s poljem.

jakom polju na niskoj temperaturi i vodljivosti pri slabim poljima na nekoj višoj temperaturi, $\sigma(T_{eff}, F \approx 0) = \sigma(T \approx 0, F)$,⁷ dala je efektivne temperature, T_{eff} , koje slijede kvadratnu ovisnost (4.3), s tim da je, u slučaju fosforom dopiranog materijala, bilo potrebno varirati lokalizacijsku duljinu elektrona s električnim poljem da bi se postiglo slaganje s formulom (slika 4.3). Autori napominju da su simulacije pretpostavile jedinstvenu vrijednost lokalizacijske duljine, λ , za sva duboka stanja, bez obzira na njihovu energiju. Varijacija λ s poljem se stoga može objasniti pomicanjem transportne energije s efektivnom temperaturom, kada stanja drugačijih lokalizacijskih duljina preuzimaju teret vođenja. [153]

Kasnija Monte-Carlo simulacija našla je različito ponašanje kod stacionarnog vođenja i kod tranzijentne struje fotoinduciranih nosioca. [154] Teorija Orensteina i Kastnera predviđa da bi tranzijentna fotostruja trebala potencijalski atenuirati u vremenu, $j \sim t^{-(1+T/E_T)}$,⁸ [156] a Monte-Carlo simulacija [154] je potvrdila takvo atenuacijsko ponašanje i pri jakim poljima, ali s efektivnom temperaturom u eksponentu. Efektivna temperatura pri tom slijedi kvadratnu ovisnost (4.3) sa sličnom vrijednošću parametra $\gamma = 0.6$. Mobilnost se u stacionarnom toku također može parametrizirati efektivnom temperaturom, ali računatom uz drugu vrijednost, $\gamma = 0.9$ (slika 4.2 (b)). Drugim riječima, različiti transportni procesi biti će parametrizirani različitim efektivnim temperaturama. Ideja univerzalne,

⁷Niska temperatura, $T \approx 0$, u eksperimentu iznosi 10 K. [153]

⁸O ovakvom atenuacijskom ponašanju biti će više riječi u poglavlju 5, vidi str. 167.

sveobjašnјive, efektivne temperature tako gubi na snazi.

Nijedan od radova nije ponudio objašnjenje za kvadratnu ovisnost efektivne temperature u izrazu (4.3), pa ta relacija ostaje u potpunosti na fenomenološkoj razini. No Cleve i suradnici su dali ograničenje na mogući oblik ovisnosti T_{eff} o F . [154] Iz uvjeta da je vodljivost u omskom režimu neovisna o polju, $d\sigma/dF = 0$ za $eF\lambda \ll T$, i pretpostavke da je vodljivost parametrizirana efektivnom temperaturom, $\frac{d\sigma}{dF} = \frac{d\sigma}{dT_{eff}} \frac{dT_{eff}}{dF}$, dobijaju uvjet

$$\lim_{F \rightarrow 0} \frac{dT_{eff}}{dF} = 0. \quad (4.4)$$

Kvadratna forma (4.3) ispunjava taj kriterij, ali također i općenitija potencijaska forma,

$$T_{eff}^\beta(F, T) = T^\beta + (\gamma e F \lambda)^\beta, \quad (4.5)$$

s $\beta > 1$.

4.1.2 Efektivna temperatura u modelima organskih materijala

Unatoč pojedinim odstupanjima, koncept efektivne temperature se pokazao vrlo uspješnim u opisu transportnih pojava u sistemima gdje se taj transport odvija unutar eksponencijalnog repa gustoće stanja. Takvi se sistemi znatno razlikuju od organskih materijala u kojima su jako lokalizirana polaronska stanja normalno raspoređena u energiji. Analogija između poljem asistiranih i toplinski aktiviranih skokova u bitnoj mjeri ovisi o izvedljivosti dalekih skokova, odnosno o lokalizacijskoj duljini nosioca (vidi raspravu na str. 50). U eksponencijalnom repu, bitnu ulogu u vođenju imaju skokovi preko širokog raspona udaljenosti. Balans između eksponencijalne atenuacije prijeklopnih integrala s udaljenošću i eksponencijalnog profila raspodjele stanja po energijama ključan je za ispravnost koncepta transportne energije. Iako je bilo pokušaja da se taj koncept primjeni i za transport u normalnoj raspodjeli stanja po energijama, [157] numeričke simulacije su pokazale da transportna energija u tom slučaju ne postoji. [158] Nema stoga apriornog razloga da slika koja se pokazala donekle uspješnom u opisu transporta pri jakim poljima u anorganskim amorfnim filmovima, bude primjeniva i u opisu transporta pri jakim poljima u organskim materijalima.

Prezant i Tessler su prvi istražili pojavu efektivne temperature kod transporta kroz normalnu raspodjelu stanja po energijama. [150] Problemu stacionarnog

POGLAVLJE 4. TRANSPORT PRI JAKOM POLJU I EF. TEMP.

transporta su pristupili numerički, metodom glavne jednadžbe, ali rješavajući ju u ‘energijskom prostoru’, u tzv. ESME (*energy-space master equation*) modelu. Ovaj model predstavlja *drastično* pojednostavljenje polaznog problema. Model implicitno uzima da je nered prostorno nekoreliran, ali ide mnogo dalje, pretpostavljajući da se stacionarna koncentracija, n_i , na pojedinom čvorištu i može zamijeniti svojom energijski usrednjenom vrijednošću $f(E) \equiv \langle n_j \rangle_{E_j=E_i}$. U modelu se postavlja glavna jednadžba za prosječnu koncentraciju nosioca $f(E)$ na stanjima energije E ,

$$\begin{aligned} \frac{df(E)}{dt} = & -f(E) \int dE' g(E') (1 - f(E')) P(E, E') \\ & + (1 - f(E)) \int dE' f(E') P(E', E) . \end{aligned} \quad (4.6)$$

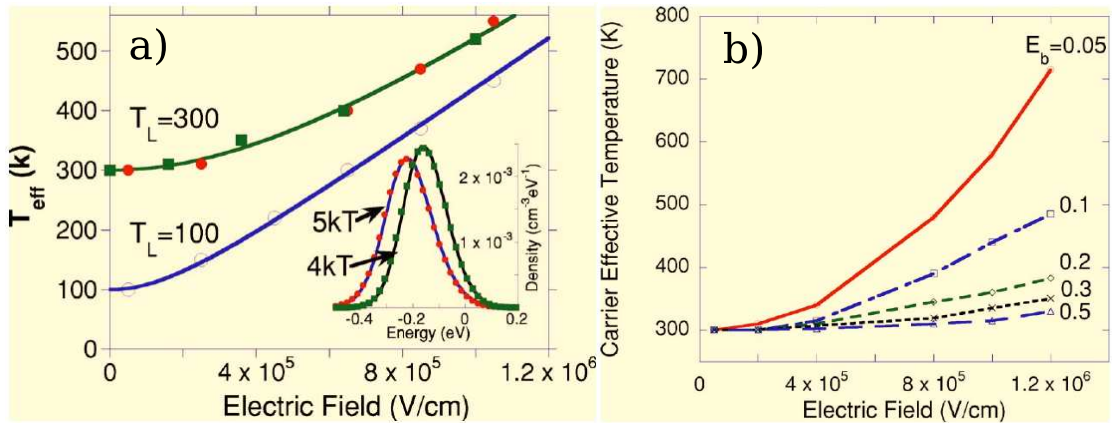
Stopa prijelaza, $P(E, E')$, između stanja s energijama E i E' , integrira vjerojatnost preskoka po čvorištima u rešetci,

$$P(E, E') = \sum_{\mathbf{r}} \exp\left(-\frac{2|\mathbf{r}|}{\lambda}\right) P(E - E' + \mathbf{F} \cdot \mathbf{r}), \quad (4.7)$$

gdje je $P(\Delta E)$ energijski ovisan faktor u izrazu za vjerojatnost preskoka, jed. (2.1). Sumacija po čvorištima, u izrazu (4.7), počiva na pretpostavci da se okolina pojedinog čvorišta može zamijeniti uprosječenom okolinom preko svih čvorišta - odnosno da iznos koncentracije na pojedinom čvorištu ne ovisi na bitan način o energijskom reljefu u okolini tog čvorišta, već samo o energiji *na* čvorištu.⁹

S tim pojednostavljenjem upitne valjanosti, Preezant i Tessler dobijaju relativno dobro slaganje predviđene mobilnosti s Monte-Carlo simulacijom drugih autora (ref. [159]). Uz korištenje Miller-Abrahamsovog izraza za vjerojatnost preskoka, dobijaju da stacionarna raspodjela nosioca po energijama, $f(E)g(E)$, ima gausijanski profil. Takav profil je u skladu s pretpostavkom da se nosioci (male ukupne koncentracije) nalaze u termalnoj ravnoteži na nekoj temperaturi: ako $f(E)$ ima Boltzmannov oblik, $f(E) \sim \exp(-E/T)$, a raspodjela $g(E)$ je normalna i centrirana oko $E = 0$, $g(E) \sim \exp(-E^2/2\sigma_E^2)$, raspodjela nosioca po energijama biti će također normalna i jednake širine kao i $g(E)$, ali s maksimumom na energiji

⁹Kazano drugačije, pristup uzima da je korelacija između koncentracije na nekom čvorištu i energija okolnih čvorišta, $\langle n_{\mathbf{r}'} E_{\mathbf{r}'+\mathbf{r}} \rangle_{\mathbf{r}'}$, zanemariva - ili svojim iznosom ili utjecajem na transportne veličine.



Slika 4.4: (a): Efektivna temperatura u ovisnosti o polju. Linije slijede ovisnost (4.9). [150] Umetak pokazuje raspodjelu nosioca po energijama, $f(E)g(E)$, za jakosti nereda σ_E od 4T i 5T, pri polju od 1 MV/cm. (b): Ovisnost efektivne temperature o električnom polju za različite energije vezanja polarona E_b . [150]

$-\sigma_E^2/T$:

$$f(E)g(E) \sim \exp\left(-\frac{E}{T}\right) \exp\left(-\frac{E^2}{2\sigma_E^2}\right) \sim \exp\left(-\frac{(E + \sigma_E^2/T)^2}{2\sigma_E^2}\right). \quad (4.8)$$

Iz pozicije maksimuma raspodjele $f(E)g(E)$, autori dobijaju efektivnu temperaturu koja slijedi kvadratni izraz (4.3),

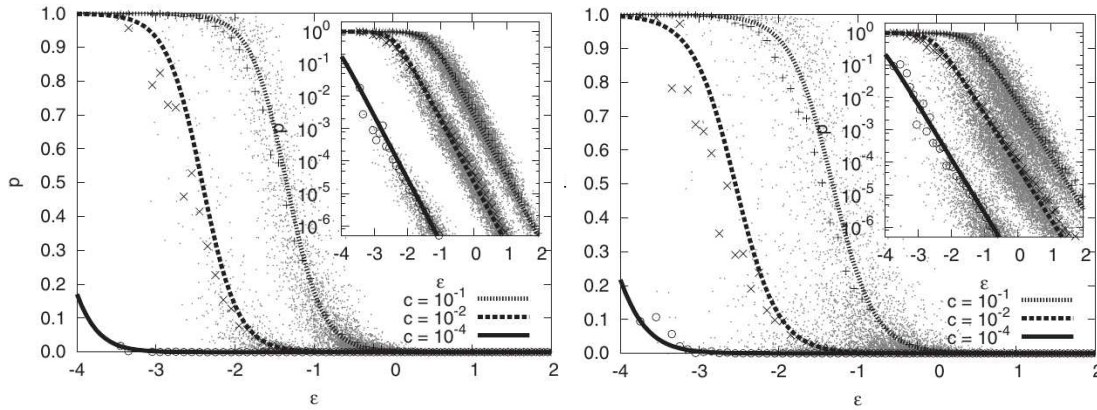
$$T_{eff}^2 = T^2 + (0.37eFa)^2, \quad (4.9)$$

gdje je konstanta rešetke $a = 5\lambda$ (slika 4.4 (a)). Koeficijent $\gamma = 0.37$ u (4.9), reskaliran s λ/a , ne odgovara vrijednosti ranije dobivenoj za transport u eksponencijalnom repu. Uz Miller-Abrahamsov oblik, autori su testirali i Marcusov, malopolaronski, izraz za vjerojatnost preskoka. Zaključuju da kvadratna forma (4.9) i dalje vrijedi, no koeficijent γ se mijenja s energijom vezanja polarona (slika 4.4 (b)). Veće energije vezanja vode na manje izraženo grijanje nosioca pod utjecajem polja.

Jansson i suradnici su testirali rezultate Preezanta i Tesslera rješavajući uobičajenu glavnu jednadžbu za stacionarne koncentracije u modelu s uključenim istomjesnim odbijanjem, jed. (2.8). [121] Koristili su isključivo Miller-Abrahamsov izraz za vjerojatnost preskoka, a glavnu jednadžbu rješavali za stacionarni tok na relativno *maloj* rešetci, dimenzija $20 \times 20 \times 20$, s periodičnim rubnim uvjetima.

Jansson i suradnici pokazuju da pojedinačne čvorišne koncentracije, n_i , prikazane u ovisnosti o energiji čvorišta, E_i , jesu raspršene oko neke srednje Fermi-

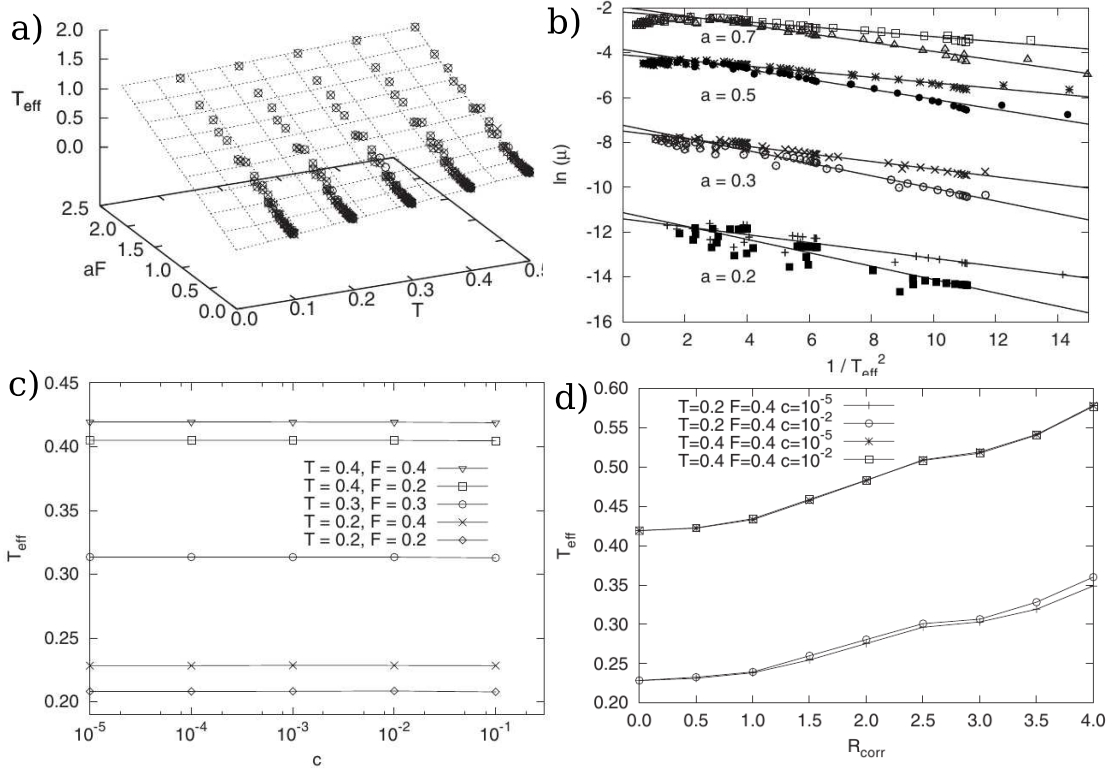
POGLAVLJE 4. TRANSPORT PRI JAKOM POLJU I EF. TEMP.



Slika 4.5: Histogrami raspodjele čvorišta po vrijednostima njihovih energija (ε) stacionarne koncentracije nosioca na njima (p), za nekoliko srednjih koncentracija nosioca (c). [121] Lijevo je slučaj prostorno nekoreliranih energija a desno za korelirani nered s $L_c = 2$. Linije su prilagodba na Fermi-Diracovu distribuciju. Ambijentalna temperatura je $0.2\sigma_E$, a polje $0.4\sigma_E/ea$.

jeve raspodjele, odnosno da aproksimativno možemo govoriti o raspodjeli opisanoj nekom efektivnom temperaturom (slika 4.5). Ovisnost efektivne temperature o polju ne slijedi kvadratni izraz (4.3), već općenitiju formu (4.5), s koeficijentima $\beta = 1.54$ i $\gamma = 0.64$. Srednja koncentracija nosioca nema nikakvog utjecaja na iznos efektivne temperature (slika 4.6 (c)). Računajući mobilnost nosioca, autori nalaze da se utjecaj polja i temperature može objediniti nearhenijevskom ovisnošću o efektivnoj temperaturi, $\ln \mu \propto -T_{eff}^{-2}$, gdje koeficijent proporcionalnosti ovisi o srednjoj koncentraciji nosioca. No preciznost njihove parametrizacije efektivne temperature, formulom (4.5), nije slikom jasno prikazana (slika 4.6 (a)), a parametrizacija mobilnosti im na grafu ne izgleda vrlo uvjerljivo (slika 4.6 (b)). Rezultati, koje Jansson i suradnici dobivaju, razlikuju se od prethodnih rezultata Preezanta i Tesslera. Uzrok neslaganja autori [121] nalaze u primjeni neispravne srednjeenergijske aproksimacije u ranijem radu.

Navedene parametrizacije dobivene su za stacionarni transport u prostorno nekoreliranom neredu. U slučaju koreliranog nereda, dobivenog ‘glačanjem’, Jansson i suradnici nalaze da čvorišne koncentracije i dalje približno slijede Fermijevu raspodjelu, iako je njihova raspršenost oko linije optimalne prilagodbe na raspodjelu opisanu efektivnom temperaturom izraženija nego što je u nekoreliranom slučaju (slika 4.5). [121] Efektivna temperatura, koja ih opisuje, raste s korelacijskom duljinom energijskog nereda (slika 4.6 (d)). Autori ne navode da li se efektivna temperatura u koreliranom neredu može parametrizirati izrazom (4.5), niti da li tada efektivna temperatura parametrizira mobilnost nosioca.



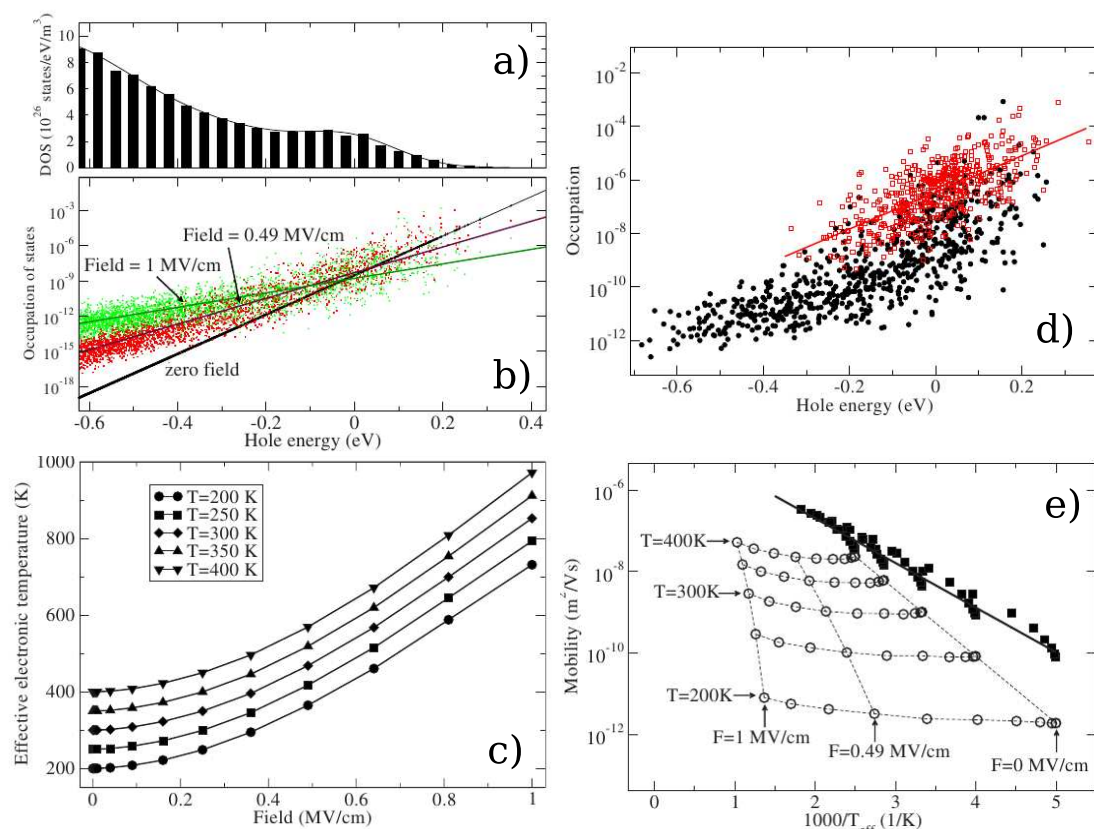
Slika 4.6: Rezultati članka Janssona i suradnika. [121] Temperature su izražene u jedinicama σ_E , a polje u jedinicama σ_E/ea , gdje je a u ovom slučaju lokalizacijska duljina. (a): Ovisnost T_{eff} o ambijentalnoj temperaturi i polju. (c): Ovisnost T_{eff} o koncentraciji nosioca. (b): Parametrizacija mobilnost efektivnom temperaturom. Parovi prilagodbenih linija odgovaraju dvjema koncentracijama, 10^{-2} i 10^{-5} . (d): Ovisnost T_{eff} o korelacijskoj duljini.

Efektivna temperatura se također pojavljuje u novijem radu Vukmirovića i Wang, koji su pristupili računu elektronskih transportnih svojstava polimernog (P3HT) materijala na radikalno različit način. [160] Autori problemu prilaze *ab ovo*, računajući elektronske i fononske gustoće stanja, te matrice elemente elektron-fonon vezanja, simulacijom molekularne dinamike i DFT-LDA metodom. Iz tih podataka se mogu izračunati vjerojatnosti tuneliranja između pojedinih šupljinskih stanja, s kojima se može postaviti glavna jednadžba za stacionarni tok. Pristup je odvažan, no sadrži i korake upitne valjanosti: autori računaju gustoće stanja i matrice elemente prijelaza na *malom* sustavu, te ekstrapoliraju njihove vrijednosti u većem sustavu, $(2.93 \text{ nm})^3 \rightarrow (20.5 \text{ nm})^3$, u kojem računaju transportna svojstva glavnom jednadžbom.¹⁰ Ipak, pogledajmo rezultate (slika 4.7).

Rapodjela šupljinskih stanja po energijama nema gausijanski oblik, ali u svom

¹⁰ Autori također zanemaruju polaronske učinke argumentom o maloj energiji vezanja polarona u polimernim materijalima.

POGLAVLJE 4. TRANSPORT PRI JAKOM POLJU I EF. TEMP.



Slika 4.7: Rezultati Vukmirovića i Wang. [160] (a) i (b): Gustoća šupljinskih stanja i njihov histogram po koncentraciji nosioca i energiji. (c): Efektivna temperatura ansambla nosioca u ovisnosti o polju. (e): Mobilnost u ovisnosti o inverzu efektivne temperature za ‘egzaktno’ računate vjerojatnosti preskoka (prazni krugovi) i Miller-Abrahamsov izraz (puni krugovi). (d): Histogram stanja ‘na putu struje’, u slučaju korištenja ‘egzaktnih’ vjerojatnosti preskoka (crni krugovi) i Miller-Abrahamsova izraza (crveni kvadrati).

dubljem dijelu, u kojem se nalaze stanja koja pretežno sudjeluju u transportu, se može aproksimirati gausijanom.¹¹ Stacionarne koncentracije u pojedinim stanjima su rapršene oko Boltzmannove linije¹² u $n_i - E_i$ histogramu. Iz njenog nagiba se može izračunati efektivna temperatura. No ta temperatura *ne* parametrizira mobilnost. Parametrizacija mobilnosti je moguća, samo ako se u glavnoj jednadžbi, umjesto ‘*ab ovo*’ dobivenih vjerojatnosti preskoka, upotrijebe vjerojatnosti koje slijede Miller-Abrahamsov izraz. Razlog neuspjeha parametrizacije mobilnosti efektivnom temperaturom, autori nalaze u prikazu, u koncentracija-energija dijagramu, onih stanja koja se nalaze na “putu struje”, tj. onih kroz koje,

¹¹S druge strane, jednako tako se cijela raspodjela može aproksimirati eksponencijalnim re-pom.

¹²Glavnu jednadžbu autori rješavaju u linearnoj granici.

u stacionarnom toku, protječe značajniji dio struje.¹³ Raspodjela takvih stanja se može aproksimirati ‘zagrijanom’ raspodjelom, termaliziranom na nekom T_{eff} , samo u slučaju kad je vjerojatnost preskoka Miller-Abrahamsovog oblika. Kako ta stanja “u većoj mjeri određuju transportna svojstva”, odsustvo termalizirane raspodjele u tom podskupu razlog je neuspješne parametrizacije mobilnosti efektivnom temperaturom koju vidimo kad uključimo i ostala stanja, koja ne sudjeluju u vođenju.

4.1.3 Filamentizacija struje

Jedno od istaknutijih, vizualno lako uočljivih, odlika stacionarnog toka u neuređenom sredstvu je prisutnost strujnih filamenata. Kroz određene, relativno uske, trake u materijalu protjecati će velika većina struje. Ova filamentizacija opažena je u simulacijama injekcije iz elektroda u energijski neuređeni organski materijal, [35, 36, 161] ali je vidljiva i u simulacijama stacionarnog toka kroz periodički ponavljajući beskonačan nered.¹⁴ [10, 125] Struja među čvorištima unutar filamenata redovima je veličine veća nego izvan njih. [36, 161]

Većina radova koji prikazuju filamentizaciju struje fokusirana je na nehomogenosti u injekciji naboja u organski materijal. Energijski nered u materijalu, koji na metalno-izolatorskoj granici može biti i pojačan, uzrokovati će lokalnu varijaciju u visini injekcijske barijere,¹⁵ zbog koje će na pojedinim ‘vrućim točkama’ učestalost injekcije biti mnogo puta veća od prosjeka. Slike strujne gustoće pokazuju da se iz takvih točaka formiraju strujni filamenti koji opstaju duboko u materijalu. Interes za injekcijsku filamentizaciju povezan je sa željom da se postigne ravnomjerna injekcija po cijeloj površini organskog filma. Ukoliko je ukupni strujni tok u filmu dominiran doprinosom nekoliko udaljenih filamenata, većina materijala ostaje ‘neiskorištena’.¹⁶ [35, 36] Drugi problem, povezan s filamentizacijom toka, je nehomogeno grijanje materijala, koje može biti odgovorno za njegovo ubrzano starenje. [161] Homogenizacija transporta doprinijela bi u tom slučaju dugovječnosti uređaja.

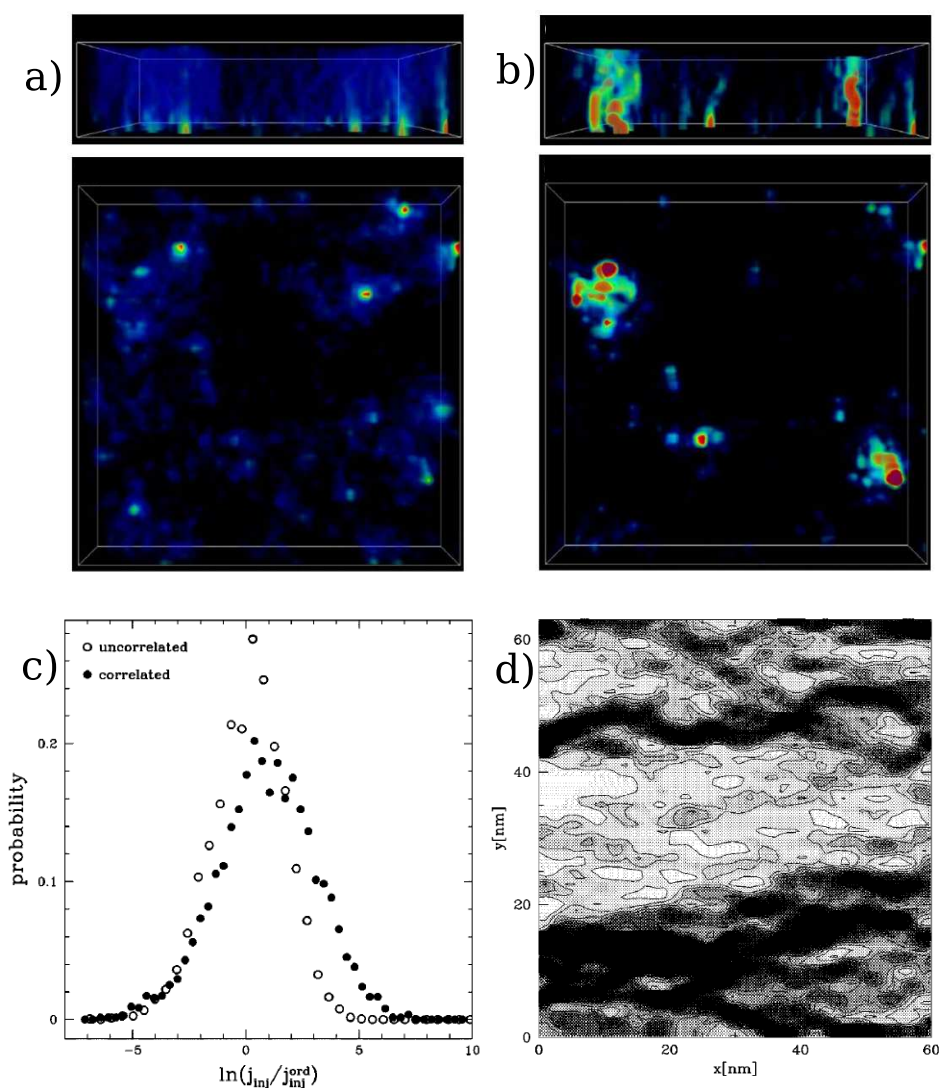
Simulacije pokazuju da se filamenti ‘izravnavaju’ s poljem: pri slabim poljima putevi, kojima naboji češće prolaze, vidljivo krivudaju (slika 4.10 (a) i (b)). [10, 161] Možemo reći da je tada materijal bolje ‘iskorišten’ za transport. Injekcija

¹³U terminima koje ćemo mi koristiti, radi se o stanjima kroz koja teku strujni filamenti.

¹⁴Dakle, i u unutrašnjosti materijala.

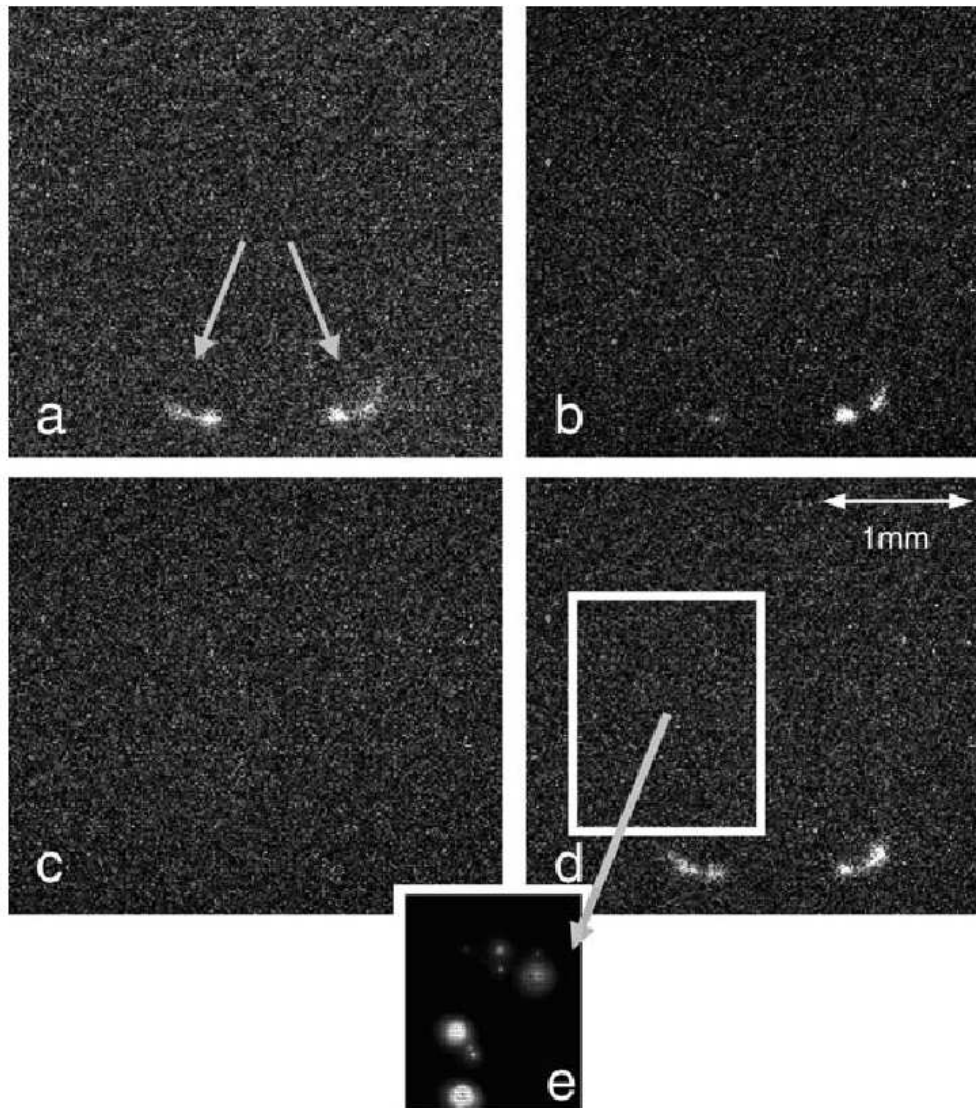
¹⁵Razlika između Fermijevog nivoa na elektrodi i HOMO ili LUMO nivoa u materijalu.

¹⁶U OLED-ima ovo uzrokuje slabu rekombinacijsku učinkovitost, budući da je malo vjerojatno da će ‘vruće točke’ na katodi i anodi biti korelirane. Tu izrazito pomaže paralelni dvoslojni dizajn, kao što je pokazano u poglavlju 3.



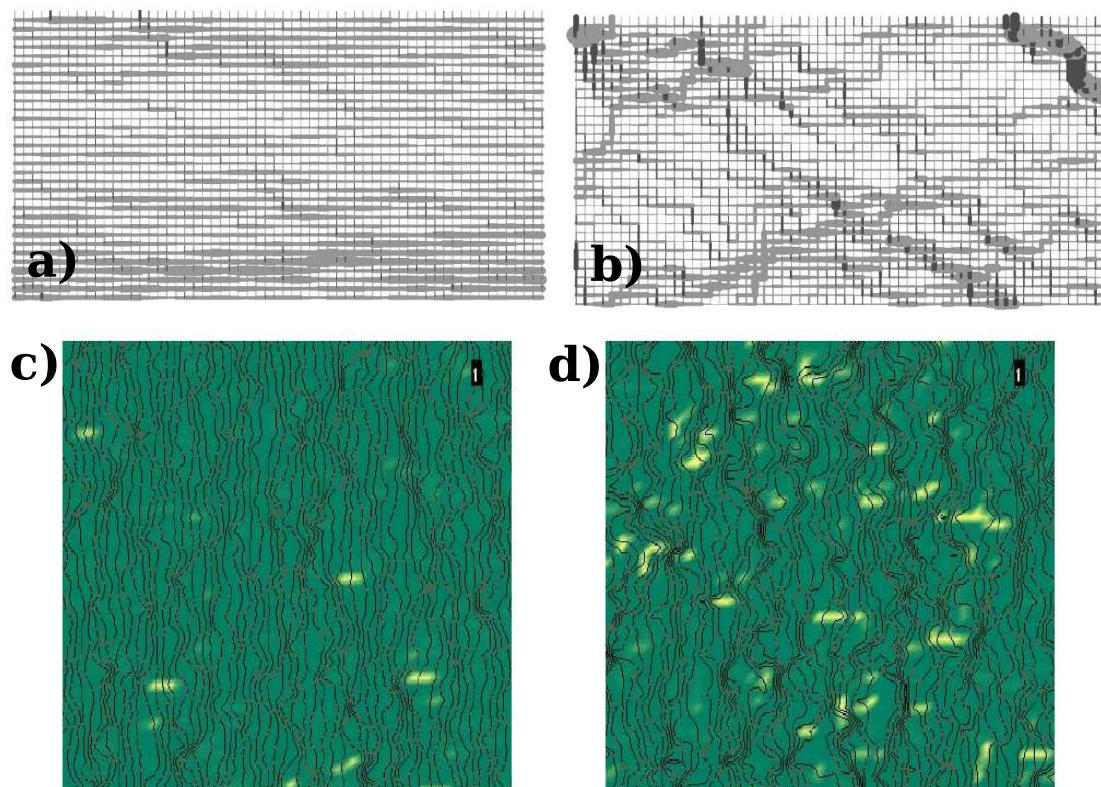
Slika 4.8: Filamentizacija struje pri injekciji s elektroda u simulacijama. (a) i (b): Trodimenzionalni prikaz gustoće struje u tankom filmu širine 22 nm ($a = 1.6$ nm), pri naponu od 2 V. [36] Jakost energijskog nereda je 0.075 eV (a) i 0.15 eV (b). (c) i (d): Injekcija u koreliranom neredu. [35] (c): Raspodjela jačine injektivne struje, za korelirani i nekorelirani energijski nered, po čvorištima na površini elektrode. (d): Presjek simuliranog uređaja, s injektivnom elektrodom na lijevom rubu.

je homogenija ako između elektrode i transportnog sloja postavimo uređeni međusloj, odnosno ako smanjimo energijski nered na metalno-organskom spoju. [161] Jači energijski nered vodi na izraženiju filamentaciju (slika 4.8 (a) i (b)), [36] a prostorne korelacije u neredu također pojačavaju nehomogenost strujnog toka (slika 4.8 (c)). [35] Uz energijski, istražen je i utjecaj strukturnog nereda, odnosno neravnosti injektivne površine. Za očekivati je, [34] a simulacije potvrđuju, [161] da će neravnosti stvoriti ‘izbojne vrhove’ koji će djelovati kao izvori filamenata.



Slika 4.9: Infracrvene snimke polispiroflorenskog filma na kojem je aluminijska elektroda. [162] Na snimkama se sukcesivno mijenja napon (a→d). Na slici (c) uređaj je isključen. Pri ponovnom paljenju, na slici (d), ‘vruće točke’ se pojavljuju na istim mjestima. Detalj (e) pokazuje pojavu više filamenata pri jačem naponu (3 V).

Dok nam simulacije dozvoljavaju da stvorimo lijepo slike filamenata, u stvarnom svijetu nemamo mogućnost da snimimo strujne filamente u tankom filmu. No injekcijske ‘vruće točke’ će, kako im ime govori, biti mjesta zagrijana pojačanim protokom struje. Razlika u temperaturi se može snimiti infracrvenom kamerom, i snimke na slici 4.9 jasno pokazuju nehomogenu zagrijanost. [162] Vruće točke na snimkama pojavljuju se na istim mjestima prilikom više uključivanja uređaja, što znači da im je uzrok statičan nered. Ipak, prostorna skala na kojoj su ‘točke’ sni-



Slika 4.10: Filamentarno vođenje u unutrašnjosti materijala. (a) i (b): Rezultati 2D simulacije. [10] Debljina linija odgovara jačini struje među čvorištima. (a): Slučaj umjerenog polja, 0.5 MV/cm; (b): slučaj jakog polja, 2 MV/cm. (c) i (d): Rezultati 3D simulacije na rešetci dimenzija 60^3 (prikazan je presjek), pri slabom polju. [125] (c): Slučaj slabog nereda, $\sigma_E = 2T$; (d): slučaj jakog nereda, $\sigma_E = 6T$. Linije odgovaraju ekvipotencijalnim plohama. Svijetle mrlje su područja u kojima je gustoća struje deset ili više puta veća od prosjeka.

mane mnogo je veća od skale na kojoj se u simulacijama opaža filamentacija. Izvor topline *moгу* biti pojedini rijetki, ali ekstremno jaki, filamenti, u neredu inače homogenom na tim skalama, no isto tako im uzrok može biti veća nehomogenost u depoziciji filma, kakva nije pokrivena u obrađenim modelima nereda. Dipolni nered, koji nema karakterističnu duljinu korelacija, mogao bi ipak proizvesti formacije u energijskom reljefu i na velikim prostornim skalama.

Dosadašnji pregled bavio se filamentima induciranim nehomogenom injekcijom. No simulacije sustava s periodičnim rubnim uvjetima, u kojima nema injektivne barijere, također pokazuju prisustvo strujnih filamenata. [10, 125, 148] To znači da je filamentizacija struje *intrinzično* svojstvo transporta u neuređenom materijalu. Filamenti tako predstavljaju, doslovno, *sliku* vođenja u amorfnom materijalu. Možemo, naivno, zamisliti elektrone kako, poput rijeke, teku kroz kanjone i kanale u

reljefu neuređenih energija. U prostorno koreliranom neredu postojati će ‘brda’ i ‘doline’, ali energijski reljef je izotropan, što znači da nema intrinzičnih orijentiranih struktura koje bi tvorile ‘riječne kanale’. Jako električno polje proizvesti će anizotropiju u energijskom reljefu, no ekvipotencijalne linije pokazuju formiranje ‘terasa’ i ‘litica’ (slika 4.10 (c) i (d)). [125] Autori tog rada zamjećuju da se izraženi filamenti pretežno nalaze na nekim od terasa i izbjegavaju litice, no nema jasne korelacije između tih formacija i strujnih filamenta. [125]

4.2 Doprinosa

Efektivna temperatura koja opisuje raspodjelu nosioca, i koja pri određivanju transportnih svojstava može zamijeniti dva nezavisna parametra - ambijentalnu temperaturu i jakost električnog polja, donosi sa sobom jednu jasnu i moćnu sliku elektronskog ansambla u stacionarnom transportu pri jakim poljima. To je slika homogeno zagrijanog, izotropnog elektronskog plina, koji je opisan ravnotežnom distribucijom. Opis nije sasvim točan, kao što se vidi po odstupanjima od pseudoravnotežne raspodjele u histogramima na slikama 4.5 i 4.7, no, ako efektivna temperatura može parametrizirati mobilnost, ta su odstupanja u histogramima nevažna. Takvu efektivnu temperaturu komotno možemo zvati *stvarnom* temperaturom elektronskog podsistema. Iako se naboji pomjeraju zahvaljujući interakciji s termaliziranim, fononskim stupnjevima slobode, električno polje ih učinkovito drži na višoj temperaturi.

Druga je slika filamentarnog transporta. Ona je u direktnoj je koliziji sa slikom koju donosi efektivna temperatura. Izražene usmjerene strukture, filamenti, u stacionarnom toku ne mogu biti uzrokovani ravnotežnim elektronskim ansamblom u energijskom neredu koji je izotropan. Filamenti moraju biti povezani s odstupanjima od ravnotežne raspodjele, kako ćemo kasnije i pokazati. No, iako izgledaju kao privlačno polazište za formaciju kvantitativnog modela transporta, zasad nema teorije koja bi predvidjela položaje filamenata, ili iz svojstava filamentarne mreže predvidjela transportne veličine poput mobilnosti. Ako efektivna temperatura predskazuje mobilnost, onda filamentarne strukture toka, zajedno s odstupanjima od pseudoravnotežne raspodjele, ne predstavljaju bitne odlike transportnog ansambla. S druge strane, parametrizacija mobilnosti efektivnom temperaturom ostvarena je samo u nekoreliranom neredu, [121] gdje je i filamentizacija strujnog toka mnogo manje izražena. Sstoga navedene slike možda i nisu u stvarnom konfliktu.

Istražiti ćemo sukob i suživot tih dviju slika, u koreliranom i nekoreliranom

energijskom neredu. Odstupanja od ravnotežne raspodjele i filamentari pokazati će se važnim za potpun opis transporta. Važnost filamentarnih struktura razlog je da istražimo i svojstva transportnog ansambla i u jednodimenzionalnom slučaju. Za sada ne postoji kvantitativna teorija, koja bi povezala filamentizaciju, efektivnu temperaturu i transportne veličine. Rezultati, koje ćemo ovdje predstaviti, daju naznake puta kojim valja krenuti da bi se konstruirala takva teorija.

4.2.1 Model

Detalji vezani uz pretpostavke primjenjenog modela i način rješavanja temeljito su razgobljeni u poglavlju 2; ovdje iznosimo postavke korištene u istraživanju pojave efektivne temperature. Da bi predstavili beskonačni trodimenzionalni medij, koristimo rešetku dimenzija $60 \times 60 \times 60$ s periodičkim rubnim uvjetima u svim smjerovima. U iznimnom slučaju korištena je rešetka istog broja čvorišta, $240 \times 30 \times 30$, da se provjeri učinak dosega korelacija. Polje je orijentirano u x smjeru. Konstanta rešetke je $a = 0.6$ nm. Dozvoljeni su skokovi među prvim i drugim susjedima (NNNH), s lokalizacijskom duljinom elektrona $\lambda = a/5$. Upotrijebljen je Miller-Abrahamsov oblik vjerojatnosti preskoka za usporedbu s rezultatima prethodnih simulacija, ali pri raspetljavanju veze između dvije slike transporta korišten je ispravniji, simetrični oblik. Ovaj oblik je pojednostavljenje punog malopolaronskog izraza u granici visoke energije vezanja polarona.

Pri istraživanju transporta u jednodimenzionalnom sustavu, upotrijebljen je lanac od $2^{18} = 262144$ čvorišta, s periodičkim rubnim uvjetom. Velika duljina lanca potrebna je da se izbjegnu učinci konačne veličine sistema, koji su u jednodimenzionalnom slučaju izraženiji, ali i da omogući jednako dobro uzorkovanje energijskog nereda, budući da je $2^{18} \approx 60^3$. Kako ovdje nije bilo mogućnosti za usporedbu s prethodnim radovima, koristili smo isključivo simetrični izraz za vjerojatnost preskoka, koji nam omogućava i analitičko rješenje u slučaju nekoreliranog nereda. Konstanta rešetke je također $a = 0.6$ nm, a omogućeni su skokovi samo među prvim susjedima (NNH).

Rješavana je linearna glavna jednadžba za stacionarni tok u tri dimenzije, jed. (2.12), i linearni oblik jednadžbe (2.14) u jednoj dimenziji. Linearni sustav jednadžbi odgovara granici malih koncentracija nosioca. Ovisnost o koncentraciji stoga nije promatrana, ali oba spomenuta rada koja zamjećuju efektivnu temperaturu u energijskom neredu normalne raspodjele ne nalaze da ona ovisi o koncentraciji nosioca. [121, 150] Spravljeno je deset realizacija energijskog nereda s

normalnom raspodjelom, $g(E)$, stanja po energijama,

$$g(E) = \sum_{\mathbf{r}} \delta(E - E_{\mathbf{r}}) / \sum_{\mathbf{r}} 1 = N(E, \langle E \rangle = 0, \sigma_E), \quad (4.10)$$

gdje nam $N(E, \langle E \rangle, \sigma_E)$ općenito označava normalnu raspodjelu po E , s medijanom $\langle E \rangle$ i varijancom σ_E . Sve pokazane vrijednosti (efektivna temperatura, mobilnost itd.) dobivene su uprosječivanjem preko tih deset realizacija. Prostorne korelacije su u energijski nered uvedene ‘glačanjem’ s gausijanskom maskom (vidi dodatak E). Promatranje energijskog nereda s varijabilnom konačnom duljinom korelacija, omogućuje nam da vidimo kako efektivna temperatura ovisi o toj duljini.

Mobilnost je određena srednjom vrijednošću x -komponente struje iz svakog čvorišta, $\langle j_{x,\mathbf{r}} \rangle$. U NNNH režimu to će biti suma pet struja koje teku iz čvorišta \mathbf{r} u čvorišta s koordinatama $\mathbf{r} + \hat{\mathbf{x}}$, $\mathbf{r} + \hat{\mathbf{x}} \pm \hat{\mathbf{y}}$ i $\mathbf{r} + \hat{\mathbf{x}} \pm \hat{\mathbf{z}}$. Mobilnost je dana omjerom $\langle j_{x,\mathbf{r}} \rangle$ i srednje koncentracije nosioca, $\langle n_{\mathbf{r}} \rangle$, koja se, u linearnoj granici, može postaviti na proizvoljnu vrijednost,

$$\mu = \langle j_{x,\mathbf{r}} \rangle / F \langle n_{\mathbf{r}} \rangle. \quad (4.11)$$

4.2.2 Efektivna temperatura i mobilnost u trodimenzionalnom sistemu

Preezant i Tessler su potvrdu postojanja efektivne temperature vidjeli u obliku raspodjele nosioca po energijama,

$$O(E) \equiv \sum_{\mathbf{r}} n_{\mathbf{r}} \delta(E - E_{\mathbf{r}}) / \sum_{\mathbf{r}} n_{\mathbf{r}}, \quad (4.12)$$

koja u termalnoj ravnoteži na temperaturi T_{eff} ima normalni profil s varijancom σ_E i položajem maksimuma na $-\sigma_E^2/T_{eff}$ (vidi str. 111),

$$O(E) = N(E, -\sigma_E^2/T_{eff}, \sigma_E). \quad (4.13)$$

Efektivnu temperaturu su određivali iz *položaja maksimuma* raspodjele $O(E)$. *Alternativni* način, koji su primjenili Jansson i suradnici, je direktnom *prilagodбом* funkcije ravnotežne raspodjele, koja u našoj granici malih koncentracija ima Boltzmannov oblik, $n(E) \sim \exp(-E/T_{eff})$, na vrijednosti energija i stacionarnih koncentracija na svim čvorištima. Drugim riječima, radi se o minimizaciji kvadratnog

POGLAVLJE 4. TRANSPORT PRI JAKOM POLJU I EF. TEMP.

odstupanja skupa točaka $(E_i, \ln n_i)$ od izraza $\ln n_i = -E/T_{eff} + C$. Nije *a priori* jasno zašto bi efektivne temperature dobivene na ta dva načina bile jednake. Naši testovi su pokazali da to *jest* slučaj, a razlog za to leži u statistici odstupanja točaka $(E_i, \ln n_i)$ od prilagođene raspodjele $n(E)$ - o čemu će biti riječi na str. 129.

Ovisnost efektivne temperature, koju dobijamo, o polju F i jakosti energijskog nereda σ_E prikazana je na slici 4.11. Efektivna temperatura, prikazana na toj, i ostalim slikama, izvrijednjena je prilagodbom na skup točaka $(E_i, \ln n_i)$. Vidljiva je velika razlika između transporta u koreliranom, $L_c > 0$, i nekoreliranom neredu, $L_c = 0$. Porast efektivne temperature s poljem mnogo je izraženiji u koreliranom slučaju, i T_{eff} brzo raste s povećanjem korelacijske duljine. Ovaj rezultat je u skladu s rezultatima Janssona i suradnika (slika 4.6 (d)). S druge strane, i Preezant i Tessler, i Jansson i suradnici nalaze da je efektivna temperatura *neovisna* o jačini energijskog nereda σ_E . Slika 4.11 (c) pokazuje da to vrijedi *samo* u slučaju *nekoreliranog* nereda. Kada su u neredu prisutne prostorne korelacije, efektivna temperatura opada s povećanjem nereda, iako taj pad nije jako izražen.

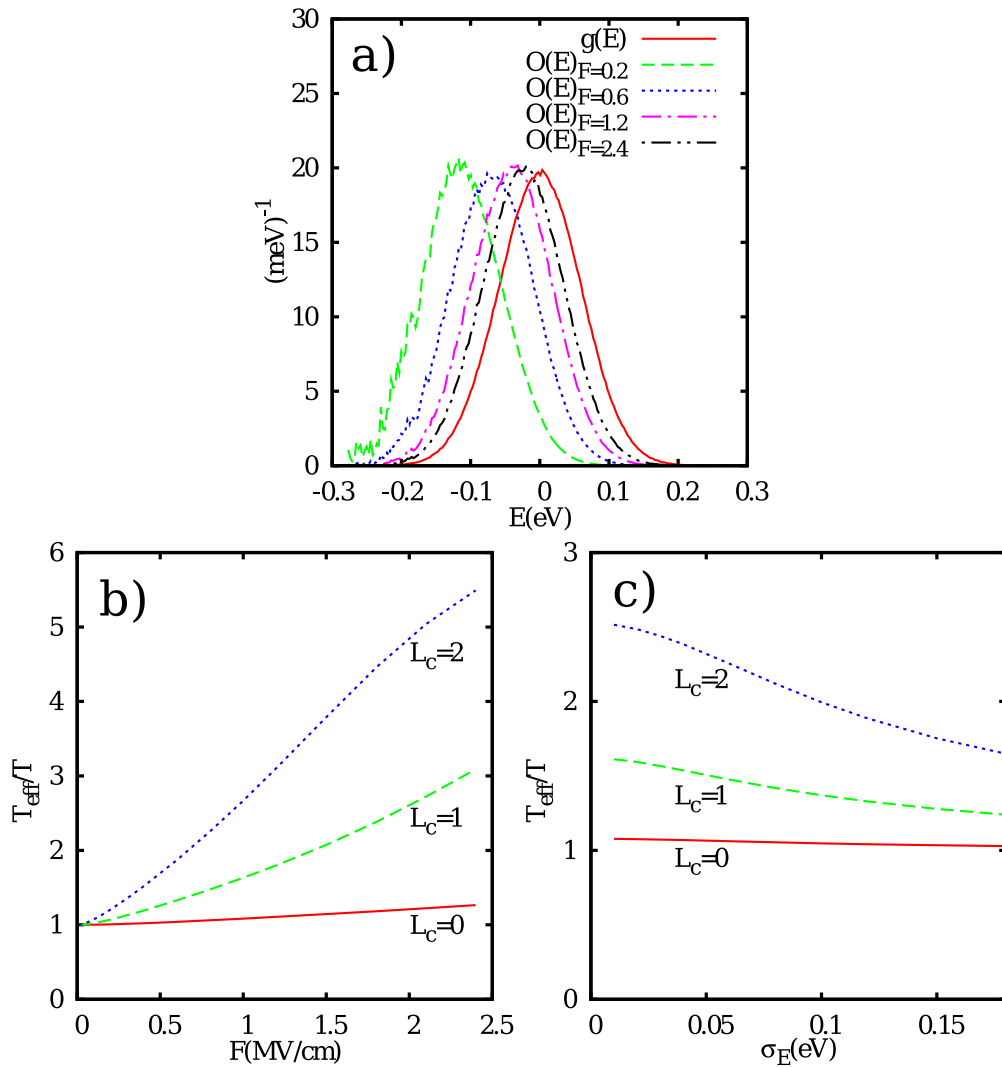
Preezant i Tessler nalaze da za efektivnu temperaturu za transport u normalnoj raspodjeli stanja po energijama vrijedi relacija (4.3), dok je Jansson i suradnici uspijevaju parametrizirati tek s općenitijom relacijom (4.5). Relaciju (4.5) su Cleve i suradnici predložili bez jakog argumenta za njenu valjanost. Za razliku od Janssona i suradnika, mi tu relaciju *ne* nalazimo ispravnom. Relacija (4.5) se može napisati u obliku

$$\left(\frac{T_{eff}}{T}\right)^\beta = 1 + \left(\gamma \frac{eFa}{T}\right)^\beta. \quad (4.14)$$

Postavljanjem eksponenta β na vrijednost koju nalaze Jansson i suradnici, $\beta = 1.54$, uistinu se dobija otprilike linearna ovisnost $((T_{eff}/T)^\beta - 1)$ o $(eFa/T)^\beta$, ako koristimo Miller-Abrahamsov izraz, no koeficijent proporcionalnosti γ ovisi o temperaturi okoline T . Slika 4.12 pokazuje da relacija (4.14) ne vrijedi ni u slučaju Miller-Abrahamsove ni simetrične formule za vjerojatnost preskoka u nekoreliranom energijskom neredu.¹⁷ Točke koje odgovaraju različitim ambijentalnim temperaturama, na slici 4.12, ne leže na jednoj liniji, što znači da parametrizacija izrazom (4.14) *nije moguća* ni za koji fiksni izbor β i γ .

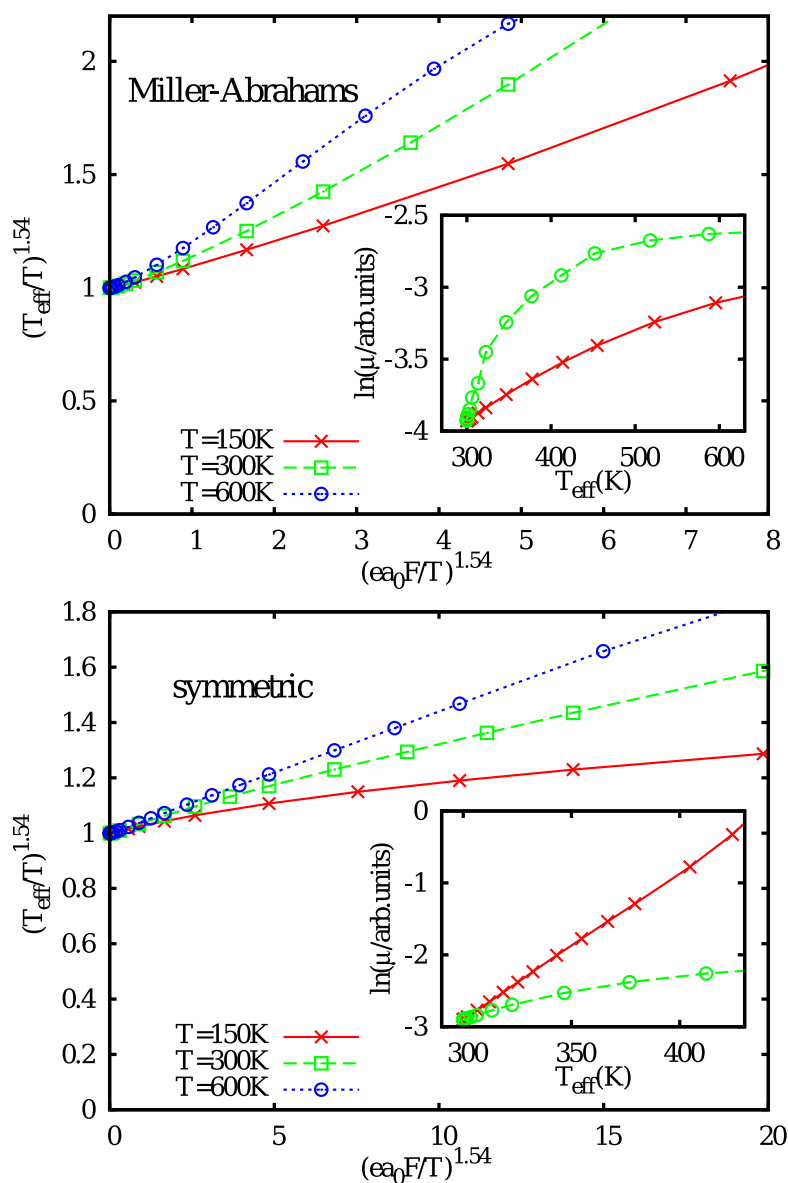
Drugi bitan rezultat Janssona i suradnika, da je mobilnost u nekoreliranom neredu parametrizirana efektivnom temperaturom, također nalazimo neispravnim.

¹⁷Za prostorno korelirani nered prethodni radovi nisu tvrdili mogućnost parametrizacije. Mi nalazimo da ni tada nije moguća.



Slika 4.11: (a): Raspodjela nosioca po energijama, $O(E)$, u stacionarnom toku, na sobnoj temperaturi, za više vrijednosti polja, u koreliranom neredu jačine $\sigma_E = 0.06$ eV i duljine korelacija $L_c = 2$. (b): Ovisnost efektivne temperature o polju, za $\sigma_E = 0.06$ eV. (c): Ovisnost efektivne temperature o jačini nereda, za $F = 0.8$ MV/cm. Na svim grafovima temperatura okoline je $T = 300$ K.

Na umetcima u slici (4.14) prikazana je usporedba ravnotežne mobilnosti na različitim temperaturama okoline i mobilnosti na jakom polju i na sobnoj temperaturi, prikazanih u ovisnosti o T_{eff} , koja je dobivena iz prilagodbe na stacionarni ansambl $(E_i, \ln n_i)$. Jasno je vidljiva razlika među mobilnostima, koja nije samo kvantitativna, već je i ponašanje dviju mobilnosti s porastom efektivne temperature drugačije. S obzirom na, u osnovi, isti pristup koji koriste i Jansson i suradnici i mi, postavlja se pitanje otkuda različiti rezultati. Uzimanje u obzir daljih skokova praktički ne mijenja rezultate - naši testovi su pokazali zanemarivu



Slika 4.12: Pokušaj parametrizacije efektivne temperature izrazom (4.14) za Miller-Abrahamsov oblik vjerojatnosti preskoka (gore) i simetrični oblik (dolje). Umetci pokazuju neuspješnu parametrizaciju mobilnosti efektivnom temperaturom: puna crvena linija odgovara mobilnosti na sobnoj temperaturi s jačinom polja koja se mijenja od nule, do preko 2 MV/cm u Miller-Abrahamsovom slučaju, i preko 3.5 MV/cm u simetričnom slučaju. Crtkana zelena linija odgovara mobilnosti na povišenoj temperaturi pri slabom polju, $F = 0.01$ MV/cm. Na svim grafovima je energijski nered nekoreliran s varijancom $\sigma_E = 0.06$ eV.

kvantitativnu promjenu mobilnosti dopuštanjem skokova preko udaljenosti $\sqrt{3}a$, i identično kvalitativno ponašanje s poljem. Uzrok različitim rezultatima je vjerojatno u relativno malim dimenzijama rešetke koju su Jansson i suradnici koristili: u našem slučaju rešetka je tri puta većih linearnih dimenzija, dakle sadrži 27 puta više čvorišta.

Neuspjeh parametrizacije mobilnosti efektivnom temperaturom mnogo je bitniji od neuspjeha parametrizacije efektivne temperature analitičkim izrazom, budući da ruši jednostavnu i privlačnu sliku o transportnom ansamblu kao o zagrijanom plinu, čija su transportna svojstva u potpunosti određena njegovom temperaturom. Tu sliku moguće je i izravno testirati ukoliko zamijenimo stacionarne koncentracije, n_i , koje su rješenja glavne jednadžbe, s ravnotežnim koncentracijama koje odgovaraju sistemu na temperaturi T_{eff} ,

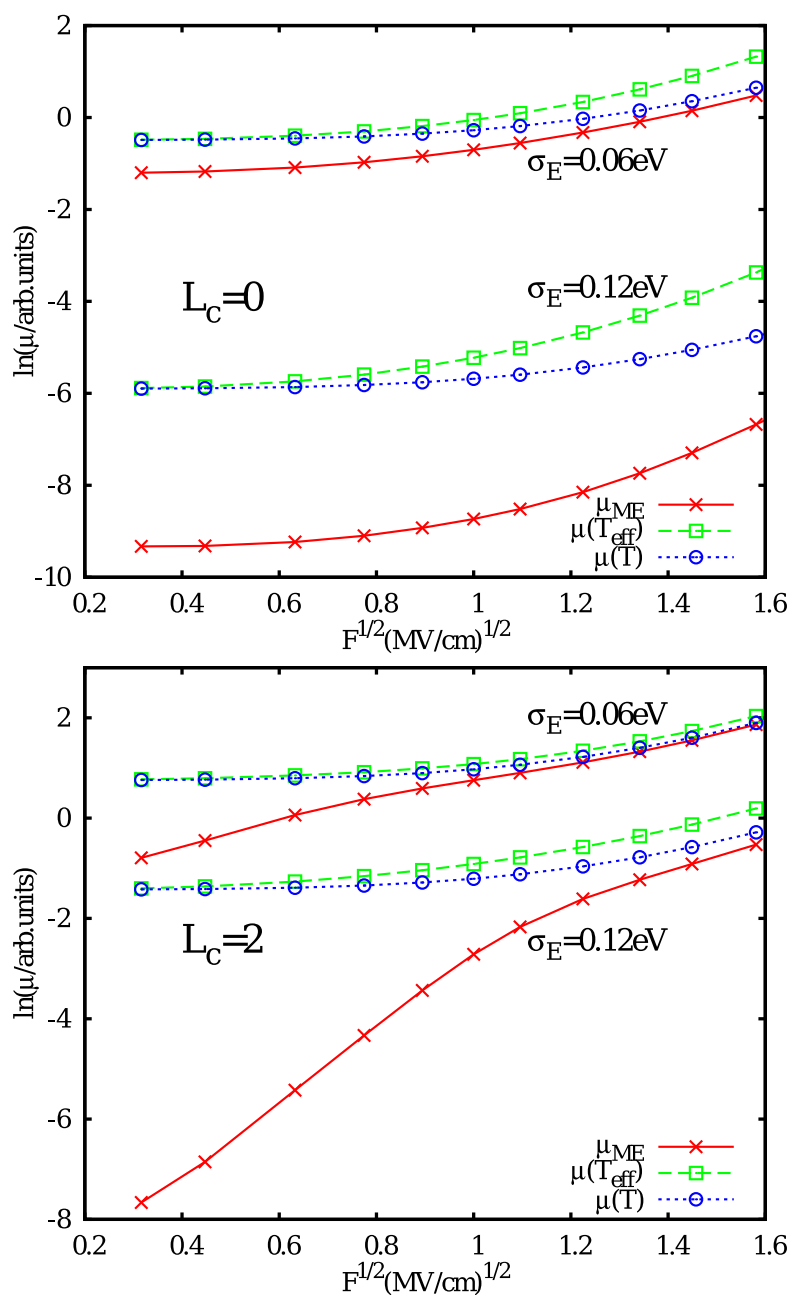
$$n_i \rightarrow n(e_i, T_{eff}) = \frac{\sum_i n_i}{\sum_i \exp(-E_i/T_{eff})} \exp\left(-\frac{E_i}{T_{eff}}\right). \quad (4.15)$$

Koncentracije n_i ne slijede strogo Boltzmannovu distribuciju s efektivnom temperaturom, niti mogu jer je sistem van ravnoteže. No njihova zamjena sa pseudoravnotežnim vrijednostima, $n(E_i, T_{eff})$, i odgovarajući opis transportnog ansambla kao zagrijanog plina, može se smatrati prikladnim, ako može reproducirati relevantne transportne veličine (mobilnost) i ako to može učiniti *bolje* od ravnotežne distribucije naboja na *stvarnoj* temperaturi okoline, $n(E_i, T)$.¹⁸ Izvrijednimo li međučvorišne struje, koristeći vrijednosti koncentracija polučeni supstitucijom (4.15), možemo izračunati prosječnu x -komponentu, $\langle j_{i,x} \rangle$, i pripadnu mobilnost nosioca μ pomoću formule (4.11).¹⁹ Međučvorišne struje izvrijednjene na osnovi distribucija $n(e_i, T_{eff})$ ili $n(E_i, T)$ nisu ‘prava’ rješenja jer generalno ne zadovoljavaju jednadžbu kontinuiteta u čvorištima, no, *ako* je slika transporta određenog efektivnom temperaturom ispravna, prosjeci $\langle j_{i,x} \rangle$ bi svejedno *trebali* dati dobru ocjenu mobilnosti.

Slika 4.13 pokazuje usporedbu mobilnosti dobivene rješavanjem glavne jednadžbe, i mobilnosti dobivenih supstitucijom koncentracija n_i njihovim ravnotežnim i pseudoravnotežnim vrijednostima, $n(E_i, T)$ i $n(e_i, T_{eff})$, u koreliranom i nekoreliranom neredu, sa simetričnim oblikom vjerojatnosti preskoka. Pokazuje

¹⁸Jer inače za uvođenjem *efektivne* temperature nema potrebe.

¹⁹Ovdje je možda potrebno razjasniti jedan detalj: vjerojatnosti preskoka koje koristimo pri izvrijednjavanju su identične vjerojatnostima korištenim pri punom izračunu glavnih jednadžbi. To su vjerojatnosti preskoka u koje ulazi stvarna temperatura okoline, odnosno fononskog pod-sustava.



Slika 4.13: Mobilnosti izračunate iz rješenja glavne jednačbe, μ_{ME} , i mobilnosti izračunate supstitucijom ravnotežnih koncentracija, na temperaturi T i T_{eff} . Gornji graf odgovara nekoreliranom neredu, a donji neredu s duljinom energijskih korelacija $L_c = 2$. Dva skupa linija odgovaraju srednje jakom, $\sigma_E = 0.06 \text{ eV}$, i vrlo jakom, $\sigma_E = 0.12 \text{ eV}$, neredu. Drugi skup je dodatno pomaknut nadolje, tj. mobilnosti za $\sigma_E = 0.12 \text{ eV}$ su skalirane s $\exp(-2)$, tako da skupovi budu jasno raspoznatljivi.

se da *nijedna* od supstitucija ne reproducira mobilnost, štoviše, supstitucija *pravog* ravnotežnog ansambla, $(E_i, n(E_i, T))$, daje *bolje* rezultate od supstitucije ansambla opisanog efektivnom temperaturom, $(E_i, n(E_i, T_{eff}))$. Odstupanje je značajno i u slučaju relativno slabog nereda, $\sigma_E = 0.06$ eV, a postaje ogromno pri jakom neredu, $\sigma_E = 0.12$ eV, kada ravnotežne distribucije redovima veličine precjenjuju mobilnost. U koreliranom neredu, supstitucijom proizvedene mobilnosti ne reproduciraju ni Pool-Frenkelovu ovisnost stvarne mobilnosti. Odstupanje je čak jače izraženo i pri slabim poljima, kada se stacionarne koncentracije, n_i , malo razlikuju od ravnotežnih, $n(E_i, T)$, ili pseudoravnotežnih, $n(e_i, T_{eff})$. To znači da su ključne odlike transportnog ansambla zanemarene supstitucijom ravnotežnim ansamblom na bilo kojoj temperaturi. Možemo reći da je slika koja ansambl nosioca vidi kao homogeno zagrijan plin, fundamentalno *kriva*.

4.2.3 Reparametrizacija ansambla. Prostorne korelacije u ansamblu i filamentizacija toka.

Budući da je odstupanje prave stacionarne raspodjele, n_i , od pseudoravnotežne, $n(e_i, T_{eff})$, bitno za dobar opis transporta, posvećujemo mu sada više pažnje. To odstupanje se očituje u raspršenju čvorišta oko linije ravnotežne raspodjele na temperaturi T_{eff} u grafovima na slikama 4.5 i 4.7. Kvantificirati ćemo to raspršenje distribucijom

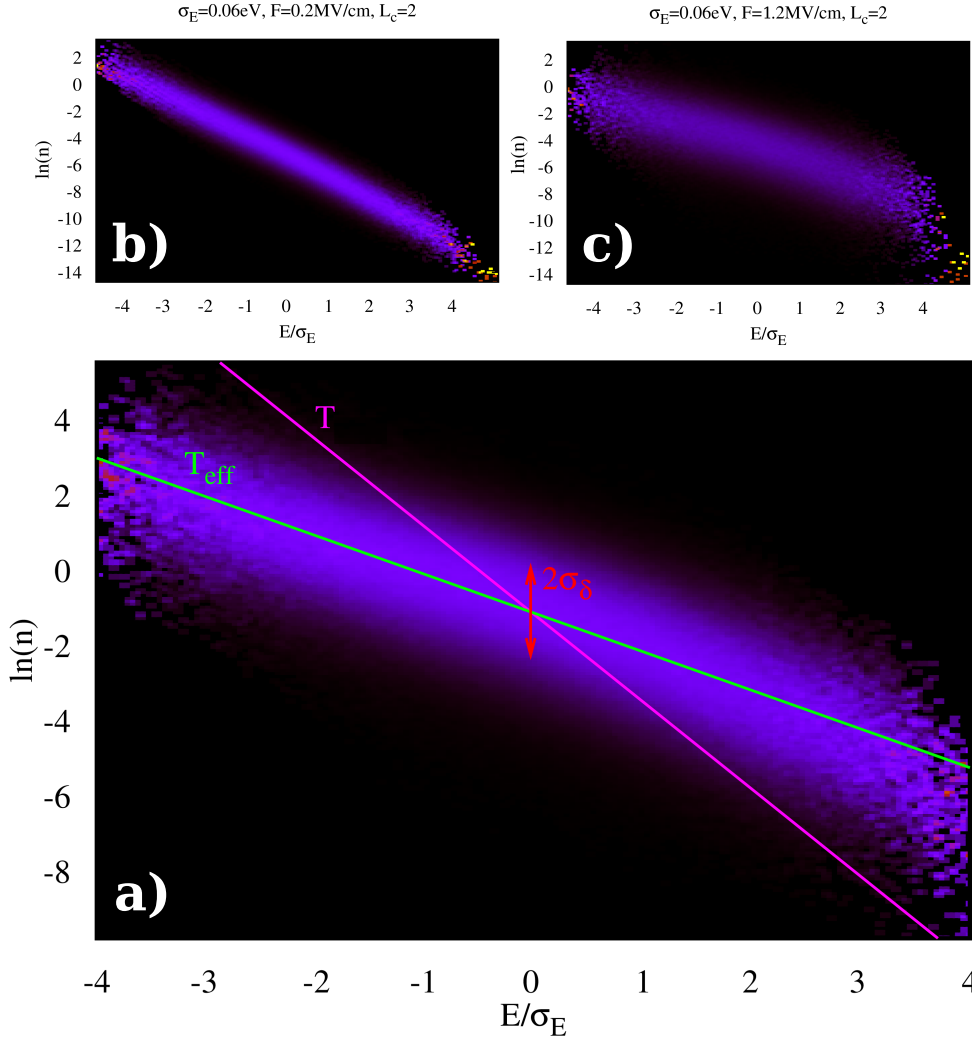
$$G(E, \ln n) = \frac{\sum_i \delta(E - E_i) \delta(\ln n - \ln n_i)}{\sum_i \delta(E - E_i)}. \quad (4.16)$$

$G(E, \ln n)$ predstavlja raspodjelu čvorišta po vrijednostima njihovih energija i logaritama stacionarnih koncentracija, skaliranu s raspodjelom stanja po energiji, $g(E)$. Kod stvarnog termaliziranog ansambla, raspodjela $G(E, \ln n)$ je jednaka nuli svugdje osim na liniji $\ln n = -E/T - \langle \ln n_i \rangle$. Slika 4.14 pokazuje raspodjelu $G(E, \ln n)$ u ansamblu pri stacionarnom toku. Opći oblik raspodjele je isti kod svih testiranih slučajeva (različitih jakosti polja, duljine energijskih korelacija, itd.). Raspodjela pokazuje zvonasti profil, oko ravnotežne linije, $\ln n = -E/T_{eff} + \langle \ln n_i \rangle$, koji se može odlično opisati gausijanom. Širina tog gausijana, σ_δ , jednaka je za sve energije. Raspodjela $G(E, \ln n)$ se tako može zapisati kao

$$G(E, \ln n) = N \left(\ln n, -\frac{E}{T_{eff}} + \langle \ln n_i \rangle, \sigma_\delta \right). \quad (4.17)$$

Transportni ansambl dakle možemo opisati s *dva parametra*: efektivnom temperaturom, T_{eff} , i standardnom devijacijom odstupanja od ravnotežne raspodjele,

POGLAVLJE 4. TRANSPORT PRI JAKOM POLJU I EF. TEMP.



Slika 4.14: (a): Histogram distribucije $G(E, \ln n)$ za $\sigma_E = 0.06$ eV, $F = 0.8$ MV/cm i $L_c = 2$. Linije odgovaraju nagibima ravnotežnih ansambala na temperaturama T i T_{eff} . Označena je standardna devijacija odstupanja, σ_δ . Rasap u histogramu vidljiv pri rubovima posljedica je slabe statistike čvorišta s energijama udaljenim $3\sigma_E$ ili više od energijskog prosjeka. (b) i (c) pokazuju distribuciju $G(E, \ln n)$ za iznose polja od 0.2 MV/cm i 1.2 MV/cm.

σ_δ . Ta dva parametra nisu nezavisna. Nalazimo da su oni povezani jednostavnom, univerzalnom relacijom:

$$\sigma_\delta = \frac{\sigma_E}{T_{eff}} \sqrt{\frac{T_{eff} - T}{T}}. \quad (4.18)$$

Valjanost relacije (4.18) prikazana je na slici 4.15. Relaciju smo ispitali u širokom rasponu temperatura, T , jakosti polja, F , jakosti nereda, σ_E , i korelacijskih duljina, L_c . Širina σ_δ raste s korelacijskom duljinom L_c , u skladu s rezultatima Janssona i suradnika na slici 4.5, dok pri fiksnoj temperaturi T prvo raste s porastom jakosti

električnog polja F , a potom se smanjuje (slika 4.15 (a)).

Parametar σ_δ predstavlja *mjeru odstupanja* pravog transportnog ansambla od idealiziranog ansambla termaliziranog na temperaturi T_{eff} . Logaritam koncentracija u *pseudoravnotežnom* ansamblu će varirati među čvorištima za iznos reda σ_E/T_{eff} . S druge strane, logaritam koncentracija u *stvarnom* transportnom ansamblu će odstupati od ravnotežnih vrijednosti za iznos reda σ_δ . Omjer tih dviju veličina stoga predstavlja mjeru ‘*termalizacije*’ transportnog ansambla, $\sigma_\delta T_{eff}/\sigma_E = \sqrt{(T_{eff} - T)/T}$. Budući da efektivna temperatura, odnosno termalizirani ansambl, $(E_i, n(E_i, T_{eff}))$, ne reproduciraju mobilnost ni kada je omjer $\sigma_\delta T_{eff}/\sigma_E$ mali, slijedi da su *lokalna odstupanja* koncentracija n_i od termaliziranog ansambla bitna i kada su mala po relativnom iznosu.

Fokusirati ćemo se na ta lokalna odstupanja. U tu svrhu možemo redefiniirati koordinate našeg transportnog ansambla, zamijenivši logaritme koncentracija, $\ln n_i$, s logaritamskim odstupanjem istih koncentracija od termalizirane vrijednosti $\ln n(E_i, T_{eff})$,

$$\delta_i \equiv \ln n_i - (\langle \ln n_i \rangle - E/T_{eff}). \quad (4.19)$$

Odstupanja δ_i predstavljaju logaritamski mjerenu ‘*prezaposjednutost*’ mjesta i , u odnosu na ostala mjesta, ‘u prosjeku’ termalizirana na temperaturi T_{eff} . Raspodjela $G(E, \ln n)$, izražena u novim varijablama, više nema ovisnost ni o energiji E niti o temperaturi T_{eff} ,

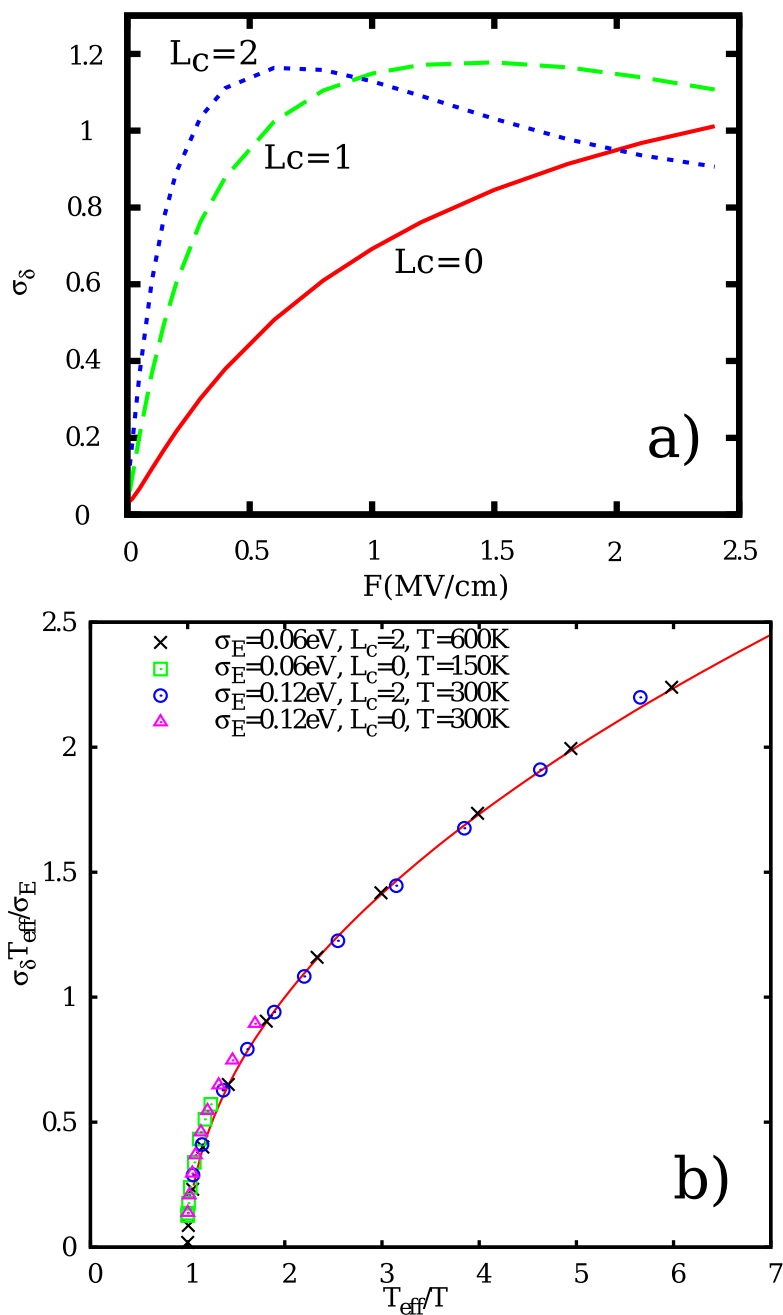
$$G(E, \delta) = N(\delta, 0, \sigma_\delta). \quad (4.20)$$

Činjenica da su oblik i širina profila raspodjele $G(E, \ln n)$ po ‘ $\ln n$ -osi’, tj. za neku energiju E , stalni, odnosno ne mijenjaju se s izborom energije E , ima za posljedicu to da je $O(E)$ normalna raspodjela, dakle da nalikuje ravnotežnoj raspodjeli. Neovisnost širine raspodjele $G(E, \ln n)$, σ_δ , o energiji E također osigurava jednakost efektivne temperature očitane iz *nagiba* $G(E, \ln n)$, odnosno dobivene prilagodbom na ansambl $(E_i, \ln n_i)$, i efektivne temperature očitane iz *položaja maksimuma* $O(E)$ raspodjele. Naime, raspodjela $O(E)$ se može izraziti pomoću raspodjele $G(E, \ln n)$:

$$O(E) = \frac{q}{\langle n_i \rangle} \int \exp(\ln n) G(E, \ln n) g(E) d(\ln n). \quad (4.21)$$

Prebacivanjem na integraciju po prezaposjednutostima δ dobivamo

$$O(E) = \frac{q}{\langle n_i \rangle} g(E) \exp\left(-\frac{E}{T_{eff}} + \langle \ln n_i \rangle\right) \int \exp(\delta) G(E, \delta) d\delta. \quad (4.22)$$



Slika 4.15: (a): Ovisnost jačine fluktuacija prezaposjednutosti, σ_δ , o polju za tri korelacijske duljine L_c u neredu jakosti $\sigma_E = 0.06$ eV, na temperaturi $T = 300$ K. (b): Slaganje parametara σ_δ i T_{eff} s relacijom (4.18) za različite izbore simulacijskih parametara.

Pretpostavimo li da je $O(E)$ normalna distribucija, $O(E) = N(E, -\sigma_E^2/T_{eff}, \sigma_E)$, dobijamo nakon kraćeg računa

$$\int \exp(\delta)G(E, \delta)d\delta = const, \quad (4.23)$$

odnosno, raspodjela $G(E, \delta)$ ne može ovisiti o E . Drugim riječima, da bi raspodjela $O(E)$ imala gausijanski profil, tj. odgovarala ravnotežnoj raspodjeli na nekoj temperaturi T_{eff} , profil i širina raspodjele $G(E, \ln n)$ ‘po $\ln n$ -osi’ ne može se mijenjati s energijom E , dok joj centar slijedi Boltzmannovu liniju $-E/T_{eff} + \langle \ln n_i \rangle$, tj. $G(E, \ln n) = G(E + \Delta E, \ln n - \delta E/T_{eff})$.

Naše smo rezultate, vezane za pojavu efektivne temperature, već usporedili s prethodnim rezultatima Preezanta i Tesslera, te Janssona i suradnika. [121, 150] Poput nas, i oni promatraju transportni ansambl daleko od ravnoteže, u normalnoj raspodjeli stanja po energijama. Rad Vukmirovića i Wanga [160] odstupa svojim pristupom i rezultirajućim modelima, pa do ovdje nije bio komparativno komentiran. Zanimljivo li, po dijelovima, upitne korake kojima se od molekularne dinamike dolazi do elektronskog transporta, rezultirajući efektivni model skočnog transporta među stanjima, s izračunatom raspodjelom po energijama, spada u istu širu klasu modela kao i naš. Razlike u detaljima su ipak velike: različita je gustoća stanja, $g(E)$, izrazi za vjerojatnost preskoka, P_{ij} , položaji čvorišta, VRH režim itd. Činjenica da i oni opažaju efektivnu temperaturu, kao i autori koji su istraživali transport u eksponencijalnom repu, [149, 154, 155] pokazuje da se radi o *općenitoj* pojavi u modelima transporta skokovima. Kao i mi, Vukmirović i Wang također nalaze da se mobilnost ne može parametrizirati efektivnom temperaturom.²⁰ Rasap čvorišta na $E_i - \ln n_i$ histogramu oko Boltzmannove linije, vidljiv i u radu Vukmirovića i Wanga i u radu Janssona i suradnika (slike 4.7 i 4.5), pokazuje da je slika ansambla kao zagrijanog plina nosioca vjerojatno i općenito tek loša aproksimacija.

Prostorne korelacije u redefiniranom ansamblu

Poznato je da korelacije u energijskom neredu vode na izraženu filamentizaciju struje. Primjer takve filamentizacije u našim simulacijama prikazan je na slici 4.16. Intuitivno možemo razumjeti da će filamentu u stacionarnom toku biti formirani tako da izbjegavaju ‘brda’ u energijskom reljefu. Ova filamentizacija i preferencija

²⁰Za razliku od nas, Vukmirović i Wang nalaze da je parametrizacija moguća ukoliko se koristi pojednostavljeni, Miller-Abrahamsov izraz za vjerojatnost preskoka. Razlike u detaljima modela mogući su uzrok razilaženja u našim i njihovim rezultatima.

POGLAVLJE 4. TRANSPORT PRI JAKOM POLJU I EF. TEMP.

nižih područja u energijskom reljefu može se očitati u prostornim korelacijama struja, te u struja-energija korelacijama.²¹ Pokazati ćemo da se slično ponašanje opažava i u korelacijama prezaposjednutosti čvorišta. Te korelacije su direktan uzrok neuspjeha izračuna mobilnosti kroz $n_i \rightarrow n(E_i, T_{eff})$ supstituciju (str. 125). Istražiti ćemo kako navedene korelacije ovise o udaljenosti u smjeru polja (x -smjer) i okomito na taj smjer, u nekoreliranom neredu i u koreliranom neredu s duljinom korelacije²² $L_c = 2$. Korelacije dviju veličina A i B označavamo s C_{AB} i definiramo ih na uobičajeni način,

$$C_{AB}(r) = \frac{\langle A_{\mathbf{r}'} B_{\mathbf{r}'+r\hat{\mathbf{d}}} \rangle - \langle A_{\mathbf{r}'} \rangle \langle B_{\mathbf{r}'} \rangle}{\sigma_A \sigma_B}, \quad (4.24)$$

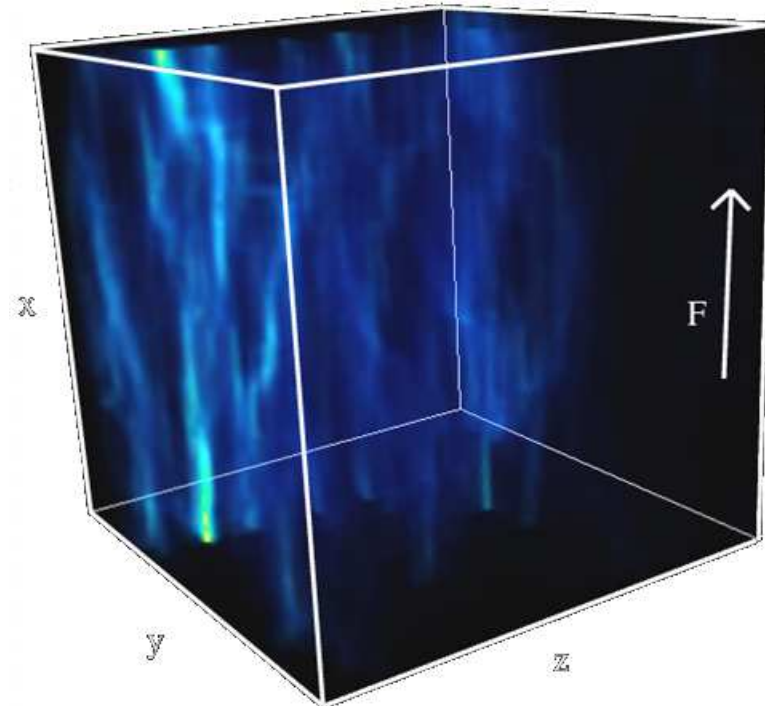
gdje su prosjeci veličina $\langle \rangle$ uzeti po svim čvorištima \mathbf{r}' ; σ_A i σ_B su standardne devijacije veličina A i B ; a $\hat{\mathbf{d}}$ je jedinični vektor u smjeru polja, $\hat{\mathbf{d}} = \hat{\mathbf{x}}$, ili okomito na nj, $\hat{\mathbf{d}} = \hat{\mathbf{y}}$. Korelacije u smjeru polja i okomito na smjer polja označiti ćemo simbolima \parallel i \perp : $C_{AB}^{\parallel}(r)$, $C_{AB}^{\perp}(r)$.

Strujna autokorelacijska funkcija, C_{jj} , za nekorelirani nered vrlo brzo atenuira s udaljenošću (slika 4.17). Atenuacija je nešto sporija u smjeru polja nego okomito na nj. Kada je energijski nered koreliran, strujna korelacija u smjeru okomitom na polje, C_{jj}^{\perp} , je prisutna do udaljenosti usporedive s L_c , dakle, do dosega energijske korelacije, C_{EE} . U smjeru polja, situacija je značajno drugačija: korelacija C_{jj}^{\parallel} je dugodosežna, bivajući značajna i na udaljenostima red i više veličine većim od duljine L_c koja predstavlja najveću inherentnu skalu u sistemu. Iznos korelacije C_{jj}^{\parallel} na velikim udaljenostima raste s jakošću polja. Ta dugodosežnost korelacije u smjeru polja potpis je filamentizacije struje. Brzina njenog opadanja korespondira krivudavosti meandrirajućih strujnih tokova, koji se izravnavaju s jačanjem polja. Doseg korelacije u smjeru okomitom na polje, C_{jj}^{\perp} , odgovara prosječnoj debljini filamenata, koja je, vidimo, direktno povezana s karakterističnom veličinom objekata u energijskom reljefu, L_c .

Pogledamo li *korelaciju struje i energije* (slika 4.18), C_{jE} , vidimo da postoji izražena lokalna antikorelacija, $C_{jE}(r=0) < 0$. Okomito na polje ta antikorelacija atenuira na razinu šuma jednako brzo kao i strujna ili energijska autokorelacija, C_{jj}^{\perp} i C_{EE} . Postoji, dakle, jasna preferencija filamenata za ‘doline’ u energijskom reljefu. U smjeru polja, C_{jE}^{\parallel} jednako brzo atenuira *nizpoljno* ($r > 0$), ali u korelira-

²¹Kad govorimo o strujnim korelacijama podrazumijevamo korelacije x -komponente struje, j_x .

²²Drugi izbori vrijednosti L_c proizvode esencijalno iste rezultate.

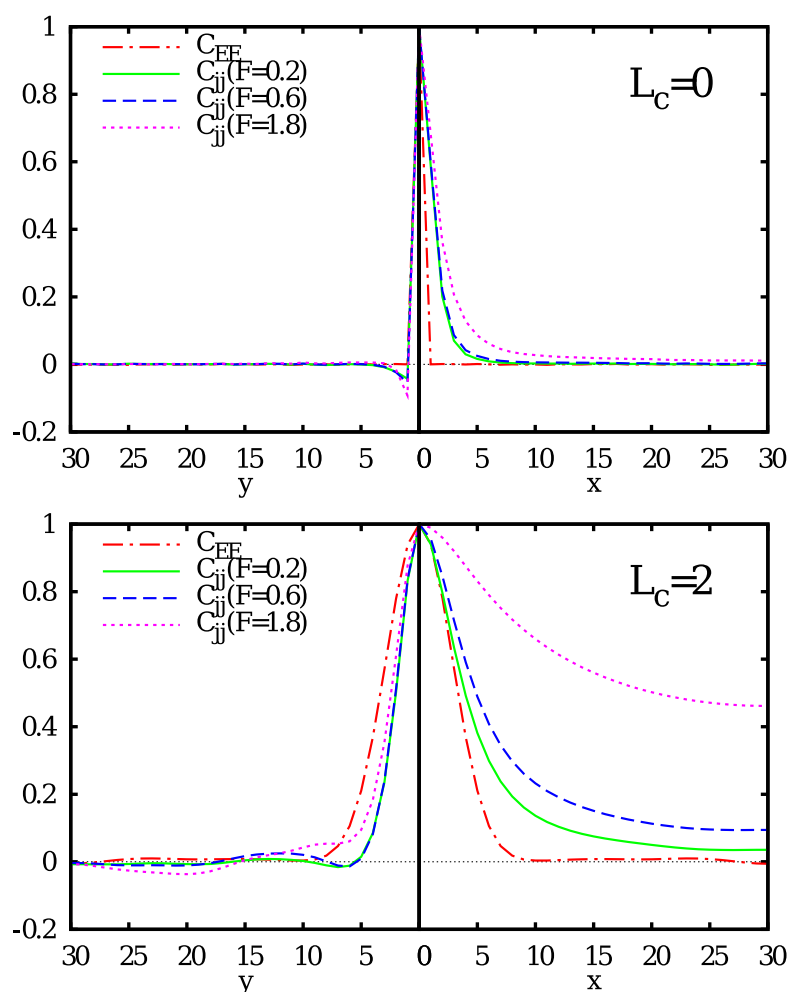


Slika 4.16: Filamentizacija struje u stacionarnom toku u koreliranom energijskom neredu.

nom neredu pokazuje sporu atenuaciju *uzpoljno* ($r < 0$).²³ Ovo je odraz ‘pamćenja’ pojedinačnog filameta. Strujni tokovi će se pri susretu s visokoenergijskim područjima razdijeliti ili pomaknuti u stranu. Nakon takve energijske barijere, novi filament će se formirati, ili stari se vratiti, tek nakon velike udaljenosti. Isti učinak je prisutan, ali puno manje izražen, i u nekoreliranom neredu. Lokalna antikorelacija, $C_{jE}(r = 0)$, se smanjuje s jačanjem polja - na strujni tok pri jakom polju manje utječu energijske prepreke, no i uzpoljna atenuacija je također sporija u tom slučaju: filamenti su pri jakim poljima ravniji, stoga će, jednom preusmjereni energijskom barijerom, ostati dulje preusmjereni.

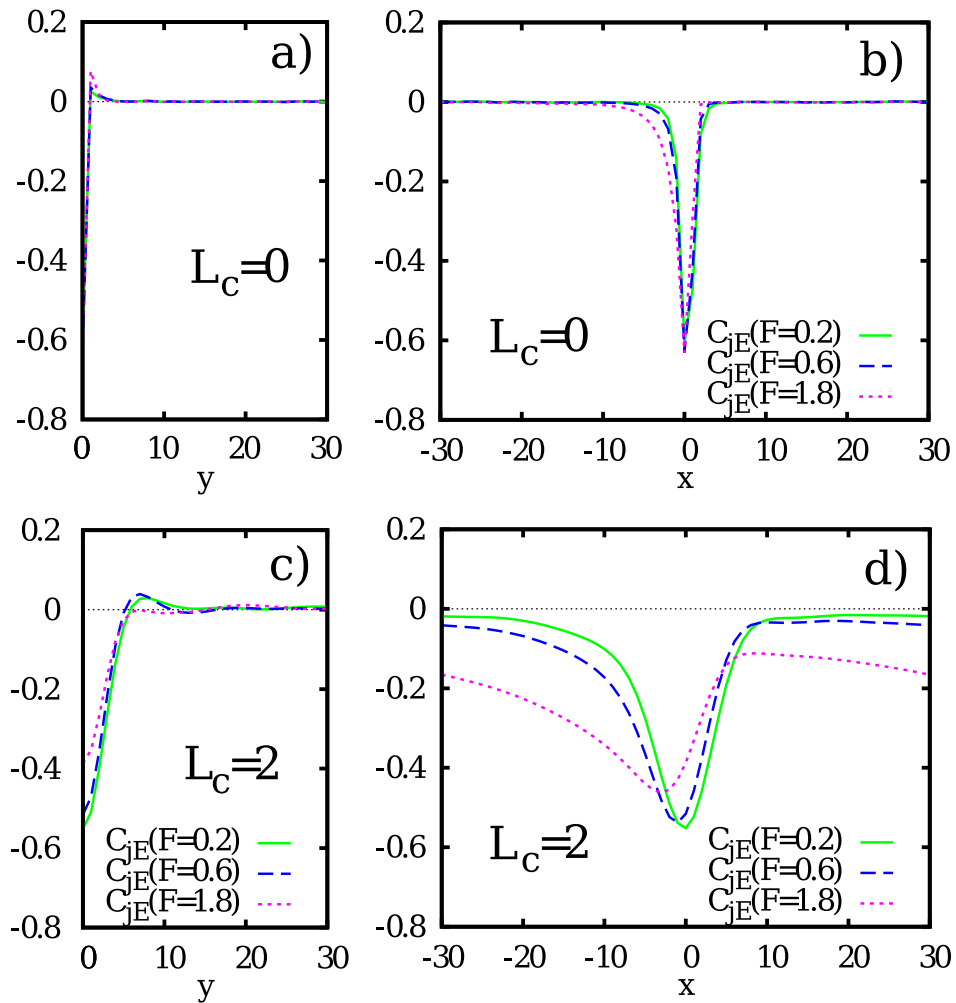
Pogledajmo kako se ponašaju *korelacije lokalnih prezaposjednutosti*, $C_{\delta\delta}$ i $C_{\delta E}$. U prostorno koreliranom energijskom neredu, njihova autokorelacijska funkcija, $C_{\delta\delta}$, ima u bitnim odlikama isto ponašanje kao i strujna autokorelacijska funkcija, C_{jj} (slika 4.19). Filamentarnost toka ostavlja dakle svoj potpis i u korelacijama prezaposjednutosti δ_i . Dugodosežnost korelacije $C_{\delta\delta}^{\parallel}$ predstavlja preraspodjelu nosioca u napučene filamente i slabo naseljenu okolinu. Primjetimo da se *ne* radi

²³Terminima ‘uzpoljno’ i ‘nizpoljno’ nazivati ću područja u kojima ćemo promatrati ponašanje asimetričnih korelacijskih funkcija u smjeru polja, C_{jE}^{\parallel} i $C_{\delta E}^{\parallel}$. Za korelacijsku funkciju $C_{AB}^{\parallel}(r)$, *uzpoljno* će označavati područje $r < 0$, a *nizpoljno*, područje $r > 0$.



Slika 4.17: Strujne autokorelacijske funkcije za nekorelirani nered (gore) i za nered s duljinom korelacije $L_c = 2$ (dolje), za $\sigma_E = 0.06$ eV. Na slikama, linije lijevo od ordinatne osi predstavljaju korelaciju u smjeru *okomitom* na smjer polja (C_{jj}^\perp), dok linije desno od ordinatne osi predstavljaju korelaciju u smjeru polja (C_{jj}^\parallel).

o samoj preraspodjeli *koncentracije* nosioca, n_i , budući da naboji u prosjeku naseljavaju energijski reljef u skladu s pseudoravnotežnom raspodjelom $n(E_i, T_{eff})$. Potpis filamentizacije se krije u *odstupanju* od te raspodjele. Dok u koreliranom neredu $C_{\delta\delta}$ i C_{jj} imaju slično ponašanje, u nekoreliranom neredu to nije slučaj. U smjeru polja, C_{jj}^\parallel pokazuje slabu korelaciju koja donekle jača s poljem - oznaka formacije raspoznatljivih filamenata i u nekoreliranom neredu pri dovoljno jakim poljima - no $C_{\delta\delta}^\parallel$ pokazuje tek slabu antikorelaciju među susjednim čvorištima. Uzrok je preraspodjela nosioca na malim prostornim skalama, potrebna da bi se u stacionarnom toku zadovoljila jednadžba kontinuiteta za struje na svakom čvorištu. Ta, slabo izražena, antikorelacija dovoljan je uzrok da se i u nekorelira-

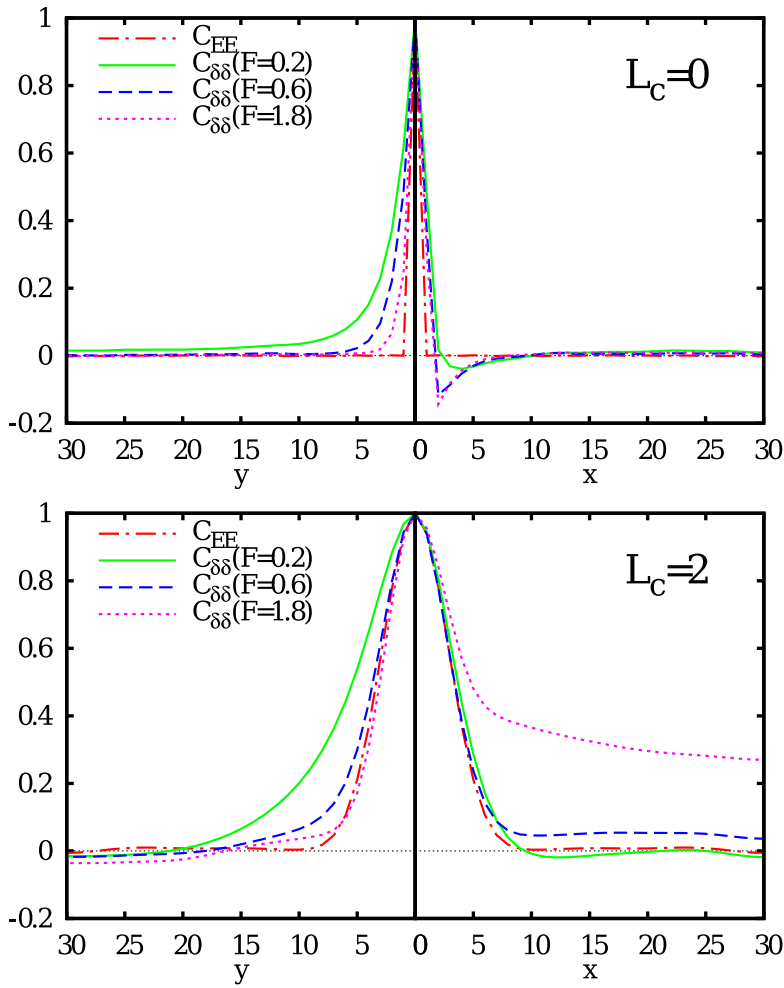


Slika 4.18: Korelacije struja-energija, C_{jE} , u nekoreliranom neredu, (a) i (b), i neredu s duljinom korelacije $L_c = 2$, (c) i (d), za $\sigma_E = 0.06$ eV. (a) i (c) su korelacije u smjeru okomito na polje, C_{jE}^\perp , a (b) i (d) korelacije u smjeru polja, C_{jE}^\parallel .

nom neredu mobilnost ne može izračunati pomoću ravnotežnog ansatza, $\delta_i \rightarrow 0$ (slika 4.13). U smjeru okomitom na polje, $C_{\delta\delta}^\perp$ pokazuje atenuaciju koja jača s poljem i u koreliranom i nekoreliranom slučaju. Odraz je to smanjenog udjela vremena kojeg nosioci provedu skačući okomito na polje.

Korelacija prezaposjednutosti i energije, $C_{\delta E}$, ne postoji lokalno, $C_{\delta E}(r = 0) = 0$, što je jednostavna posljedica definicije prezaposjednutosti, jed. (4.19), i profila raspodjele $G(E, \delta)$ koja je simetrična u δ . Budući da je δ_i strogo nezavisan od E_i , utjecaj okolnih i daljih čvorišta na prezaposjednutost pojedinog jasno se vidi u korelaciji $C_{\delta E}(r)$ (slika 4.20). Kao i kod ostalih korelacija, i ovdje postoje velike razlike između ponašanja u smjeru polja i okomito. Prezaposjednutost je

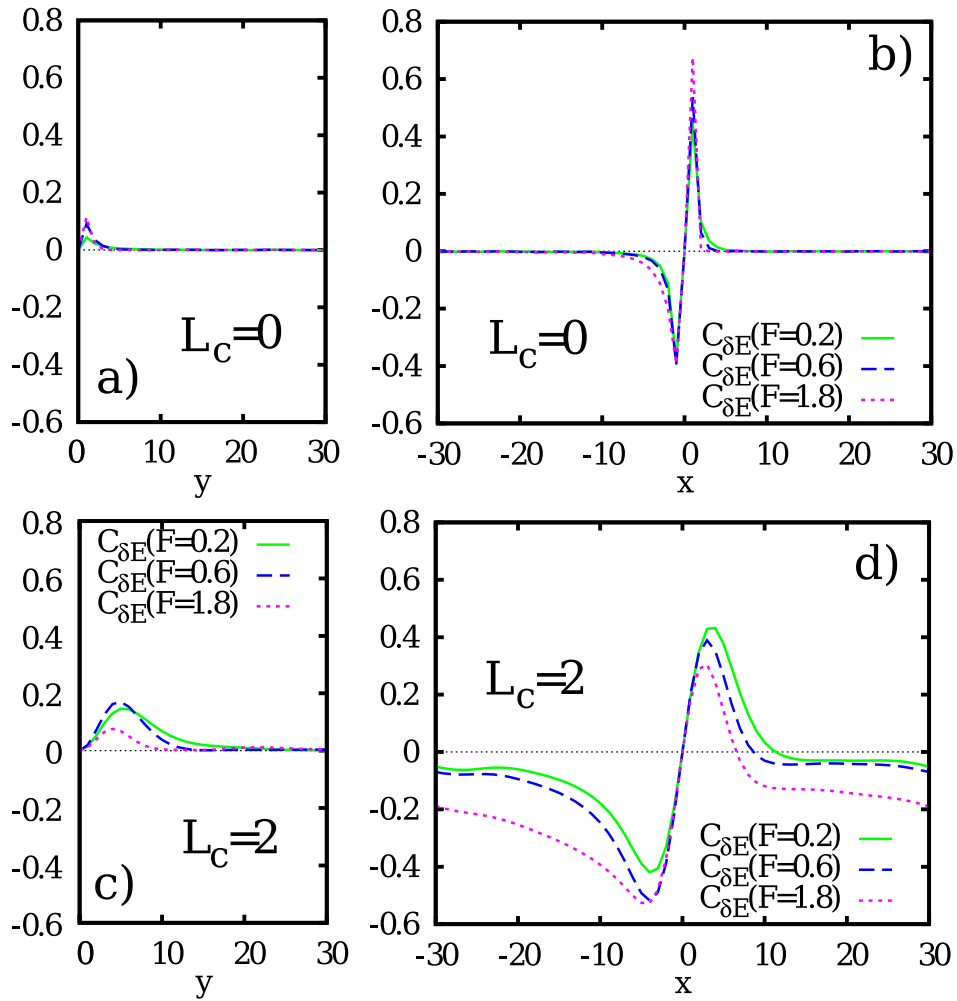
POGLAVLJE 4. TRANSPORT PRI JAKOM POLJU I EF. TEMP.



Slika 4.19: Autokorelacijske funkcije prezaposjednutosti za nekorelirani nered (gore) i za nered s duljinom korelacije $L_c = 2$ (dolje), za $\sigma_E = 0.06$ eV. Korelacije su prikazane na isti naćin kao i strujne korelacije na slici 4.17.

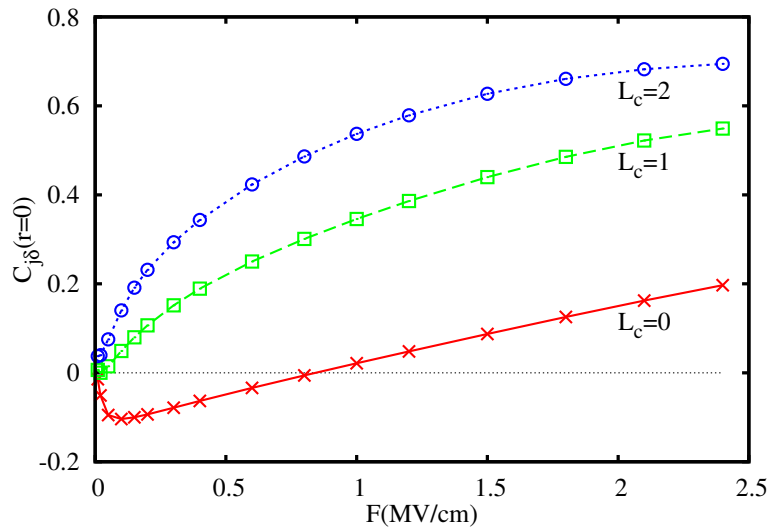
pozitivno korelirana s energijama nizpoljno, do, otprilike, dosega energijskih korelacija. Uzpoljno, prisutna je antikorelacija, koja je u slućaju koreliranog nereda dugodosežna, tj. vrlo sporo atenuira. Pri jaćim poljima ta atenuacija je sporija. Dugodosežna antikorelacija, $C_{\delta E}^{\parallel}(r < 0)$, poput $C_{jE}^{\parallel}(r < 0)$, predstavlja ‘memoriju’ filamenata. Pozitivna korelacija do udaljenosti od par L_c vidljiva je nizpoljno, $C_{\delta E}^{\parallel}(r > 0)$, ali i okomito na polje, $C_{\delta E}^{\perp}$, iako mnogo slabije izraćeno. Prezaposjednutost pojedinog ćvorišta će biti vjerojatnija ako su na udaljenosti par L_c ćvorišta nadprosjećne energije, kakva mogu predstavljati prepreku kretanju naboja. U nekoreliranom energijskom neredu, $C_{\delta E}$ pokazuje u biti slićno ponašanje, jedino nema dugodosećnih ućcinaka.

Prethodnu analizu moćzemo saćzeti: korelacije $C_{\delta\delta}$ i $C_{\delta E}$ pokazuju da su *odstupanja* od pseudoravnotećnog ansambla na T_{eff} povezana s *preraspodjelom toka*



Slika 4.20: Korelacije prezaposjednutost-energija, $C_{\delta E}$, u nekoreliranom neredu, (a) i (b), i neredu s duljinom korelacije $L_c = 2$, (c) i (d), za $\sigma_E = 0.06$ eV. (a) i (c) su korelacije u smjeru okomito na polje, $C_{\delta E}^\perp$, a (b) i (d) korelacije u smjeru polja, $C_{\delta E}^\parallel$.

na malim prostornim skalama u *nekoreliranom* neredu, te sa stvaranjem *filamentata* u *koreliranom* neredu. U oba slučaja, te korelacije su uzrok nemogućnosti parametrizacije mobilnosti efektivnom temperaturom. Bitna je razlika između stacionarnog vođenja u koreliranom i nekoreliranom energijskom neredu. Korelacije prezaposjednutosti, $C_{\delta\delta}$ i $C_{\delta E}$, slijede strujne korelacije, C_{jj} i C_{jE} , u prvom slučaju, ali ne i u drugom. Drugim riječima, prostorna konfiguracija prezaposjednutosti replicira konfiguraciju strujnog toka u koreliranom, ali ne u nekoreliranom neredu. Ovo se može nezavisno, direktno potvrditi pogledom na istomjесnu strujna-prezaposjednutost korelacijsku funkciju, $C_{j\delta}(r = 0)$. Slika 4.21 pokazuje da $C_{j\delta}(r = 0)$ brzo poraste, s pojačanjem polja, na visoku vrijednost u koreliranom

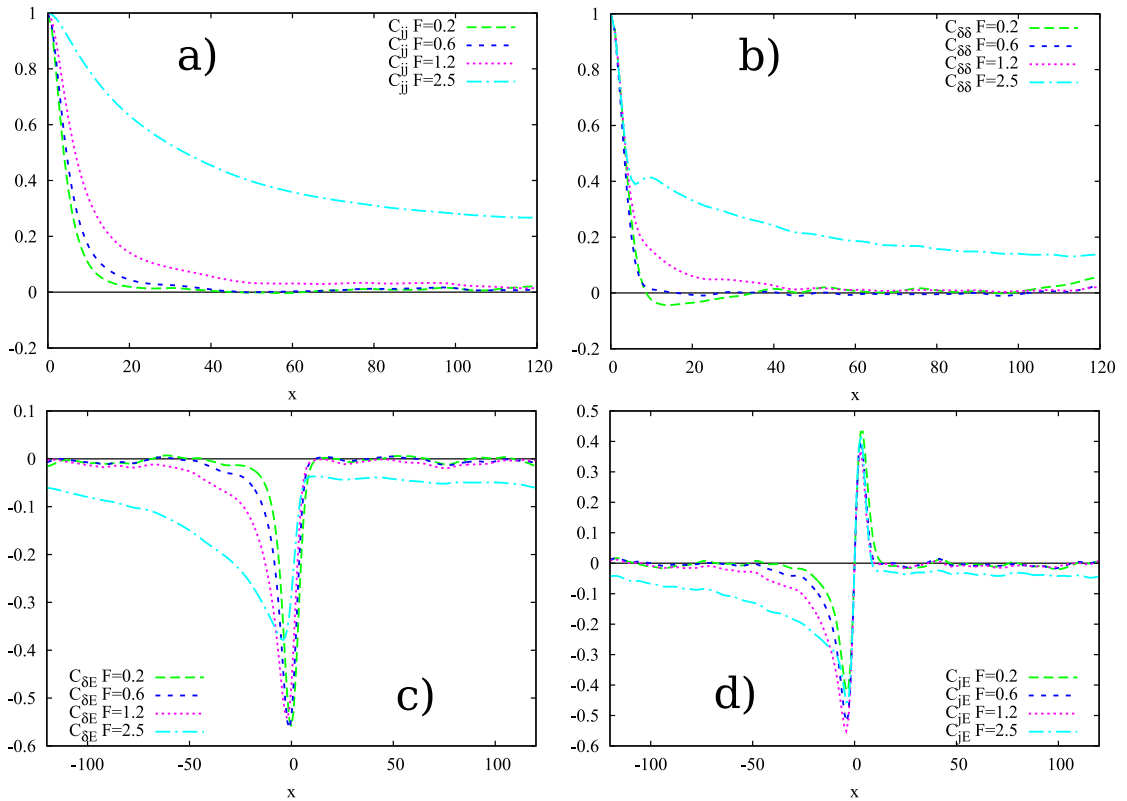


Slika 4.21: Lokalna korelacija prezaposjednutosti i struje, $C_{j\delta}(r=0)$, u ovisnosti o polju F , za tri vrijednosti korelacijske duljine L_c .

neredu, no da korelacija ostaje vrlo mala, čak i negativna, u slučaju nekoreliranog nereda.

Na slikama (4.17, 4.18, 4.19 i 4.20) je osjetan učinak konačne veličine simuliranog sustava, budući da se ‘dugodosežne’ simetrične korelacije, C_{jj} i $C_{\delta\delta}$, izravnavaju, za veće r , na konačnim vrijednostima, dok kod asimetričnih korelacija, C_{jE} i $C_{\delta E}$, ponašanje uzpoljno prelazi u ponašanje nizpoljno za $r > L/2$. Taj učinak, vidljiv u koreliranom energijskom neredu, može se iskazati u filamentarnoj slici: periodični rubni uvjeti utječu na geometriju filamentarnih struktura, ograničavajući tok zahtjevom da filament mora ući u kutiju na istom mjestu na kojem je neki filament izašao na suprotnoj strani. To ograničenje vjerojatno uzrokuje dodatno jačanje i izravnavanje filamenata. S druge strane, kratkodosežnost korelacija u smjeru okomitom na polje dozvoljava simulaciju *užeg*, a zato i to *dužeg* sistema. Rezultati simulacije na kutiji dimenzija $240 \times 30 \times 30$, prikazani na slici 4.22, potvrđuju naše ekstrapolacije o ponašanju korelacija na većim prostornim skalama. Korelacije u smjeru okomitom na polje²⁴ se ne mijenjaju prilikom sužavanja kutije, što znači da lateralni tok, odnosno meandriranje filamenata, nije značajno perturbiran sužavanjem kutije.

²⁴Neprikazane, jer su identične odgovarajućim korelacijama u $60 \times 60 \times 60$ kutiji.



Slika 4.22: Strujne korelacije, C_{jj}^{\parallel} i C_{jE}^{\parallel} ((a) i (c)), i korelacije prezaposjednutosti, $C_{\delta\delta}^{\parallel}$ i $C_{\delta E}^{\parallel}$ ((b) i (d)), u smjeru polja, u ‘dugoj’ kutiji, dimenzija $240 \times 30 \times 30$. Karakteristična duljina energijskih korelacija je $L_c = 2$.

4.2.4 Efektivna temperatura i elektronski ansambl u jednoj dimenziji

Vidljiva filamentiziranost toka u tri dimenzije potiče nas da istražimo kako se transportni ansambl ponaša u jednodimenzionalnom sustavu s normalnom raspodjelom stanja u energiji. Ograničiti ćemo se isključivo na skakanje među prvim susjedima, u granici jakog vezanja polarona, kada je primjenjiv simetrični oblik izraza za vjerojatnost preskoka. Rješenje jednodimenzionalnog problema ne vodi direktno na objašnjenje transportnih svojstava u trodimenzionalnom sustavu, jer, iako filamentarne strukture mogu biti efektivno jednodimenzionalne, raspodjela čvorišta po energijama, *unutar* filamenata, ne mora biti normalna raspodjela, niti nam je znano po kojem kriteriju nosioci ‘biraju’ filamentarne puteve. No, transport u jednodimenzionalnom sistemu je sam po sebi vrijedan istraživanja. Jednostavnost problema, bar u slučaju nereda nekoreliranih energija, dozvoljava nam analitički uvid u pozadinu pojave efektivne temperature. Također, usporedba transport-

POGLAVLJE 4. TRANSPORT PRI JAKOM POLJU I EF. TEMP.

nih ansambala u jednodimenzionalnom i trodimenzionalnom sistemu omogućuje nam da vidimo utjecaj dimenzionalnosti na stacionarni transport.

Pogledati ćemo prvo slučaj vođenja u nekoreliranom energijskom neredu. Kao i kod toka u tri dimenzije, pojava efektivne temperature može se vidjeti u promjeni položaja maksimuma raspodjele $O(E)$ ili u promjeni nagiba histograma $G(E, \ln n)$ (slika 4.23). Situacija je naizgled, kvalitativno identična trodimenzionalnom slučaju. No, promotrimo li pomnije, možemo uočiti blago ‘savijanje’ raspodjele $G(E, \ln n)$ na višim energijama, koje se jasnije može vidjeti u srednjoj koncentraciji nosioca neke energije (slika 4.24, gore),

$$n(E) \equiv \langle n_i \rangle_{E_i=E} = \int G(E, \ln n) dn. \quad (4.25)$$

Srednja vrijednost $n(E)$ se može izvrijedniti analitički, iz formule (2.20). U slučaju simetrične vjerojatnosti preskoka, $P_i = \omega_0 \exp((E_i - E_j + eFa)/2T)$, uz izbor ishodišta $i = 0$, izraz (2.20) postaje

$$n_0 = e^{-\frac{E_0}{T}} e^{-\frac{eFa}{2T}} j\omega_0^{-1} \sum_{j=0}^{\infty} \exp\left(\frac{E_j + E_{j+1}}{2T}\right) e^{-j\frac{eFa}{T}}. \quad (4.26)$$

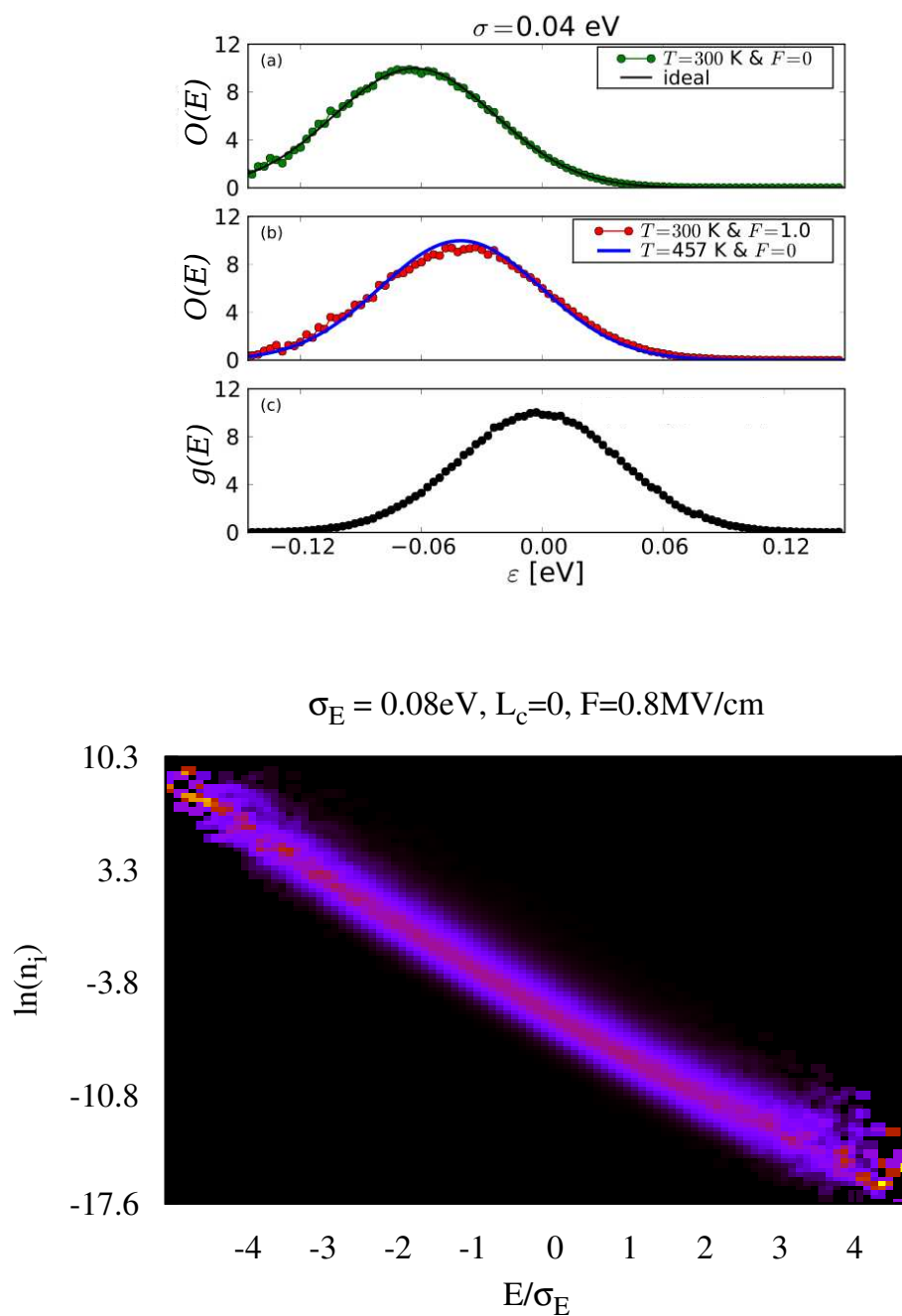
Srednju vrijednost koncentracije n_0 u ovisnosti o energiji $E_0 = E$ možemo dobiti uprosječimo li izraz (4.26) po svim realizacijama energijskog nereda. Kada među energijama čvorišta nema korelacija, ta se procedura svodi na niz nezavisnih integracija po energijama pojedinih čvorišta,

$$n(E) = e^{-\frac{E_0}{T}} e^{-\frac{eFa}{2T}} j\omega_0^{-1} \sum_{j=0}^{\infty} e^{-j\frac{eFa}{T}} \int \dots \int \prod_{k>0} g(E_k) dE_k \exp\left(\frac{E_j + E_{j+1}}{2T}\right) \quad (4.27)$$

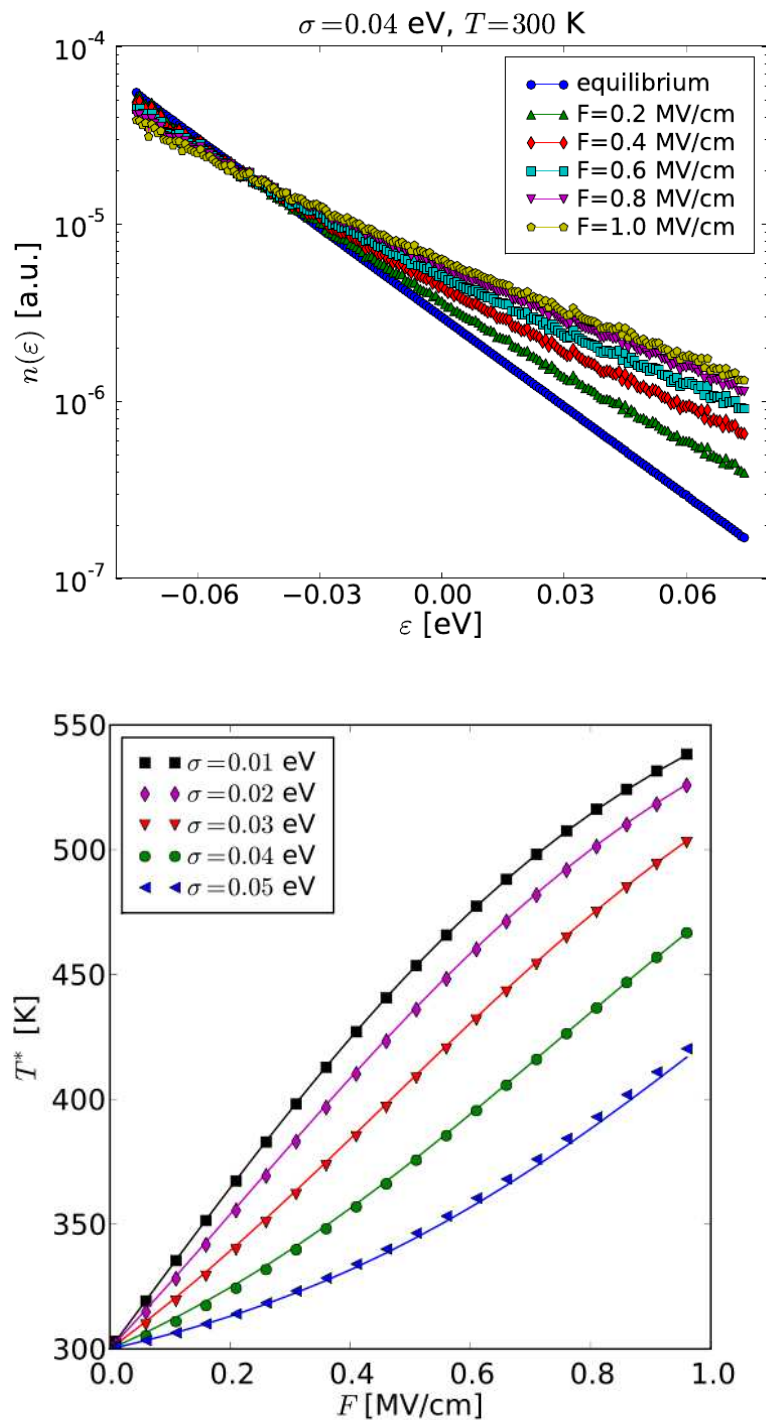
Prosjeck eksponencijalne funkcije $e^{E/2T}$ po gausijanu $g(E)$ jest $\langle e^{E/2T} \rangle = \exp(\sigma_E^2/8T^2)$. Koristeći još izraz za sumu geometrijskog reda, $\sum_j \exp(-jeFa/T)$, dobijamo

$$n(E) = j\omega_0^{-1} e^{-\frac{eFa}{2T}} e^{\frac{\sigma_E^2}{8T^2}} \left(\exp\left(-\frac{E}{2T}\right) + \frac{e^{\sigma_E^2/8T^2}}{e^{eFa/T} - 1} \exp\left(-\frac{E}{T}\right) \right). \quad (4.28)$$

Srednja koncentracija, dakle, *ne slijedi* jedinstveno Boltzmannovo ponašanje niti na ambijentalnoj temperaturi niti na nekoj povišenoj, već je mješavina dviju ravnotežnih distribucija, na energijama T i $2T$. Kao što srednja koncentracija, $n(E)$, na slici 4.24, *ne slijedi* strogo ravnu liniju, tako ni raspodjela po energijama,



Slika 4.23: Elektronski ansambl u jednodimenzionalnom sustavu s nekoreliranim neredom. Gore: raspodjela nosioca po energijama, $O(E)$, u termodinamičkoj ravnoteži (a), pri polju od 1 MV/cm (b), i raspodjela stanja po energijama $g(e)$ (c). Dolje: raspodjela $G(E, \ln n)$.



Slika 4.24: Gore: Srednja koncentracija $n(E)$, jed. (4.25), rezultat numeričkih simulacija. Dolje: približna efektivna temperatura ansambla nosioca u jednodimenzionalnom sustavu, u nekoreliranom neredu. Točke su rezultati simulacije, linije odgovaraju formuli (4.33).

$O(E)$, nije *jedan* gausijan, već je superpozicija *dviiju* normalnih raspodjela,

$$O(E) = \frac{s}{s+f} N\left(E, \sigma_E, -\frac{\sigma_E^2}{T}\right) + \frac{f}{s+f} N\left(E, \sigma_E, -\frac{\sigma_E^2}{2T}\right), \quad (4.29)$$

gdje smo uveli pokrate

$$s = \exp\left(\frac{\sigma_E^2}{2T^2}\right), \quad (4.30)$$

$$f = \exp\left(\frac{eFa}{T}\right) - 1. \quad (4.31)$$

Efektivna temperatura u jednodimenzionalnom sistemu tako može predstavljati tek aproksimaciju. Ipak, s obzirom na jedva zamjetnu zakrivljenost $n(E)$ linija, i ‘normalnost’ distribucije $O(E)$, na slikama 4.23 i 4.24, možemo reći da se radi o vrlo dobroj aproksimaciji. Za širok raspon testiranih parametara, raspodjela $O(E)$ se može uvjerljivo aproksimirati jednim gausijanom, a po položaju njegovog maksimuma, $E_M = \int O(E)E dE$, možemo ansamblu pripisati efektivnu temperaturu $T_{eff} = -\sigma_E^2/E_M$. Na taj način iz simulacija dobivene efektivne temperature prikazane su točkama na slici 4.24 dolje. Izraz za za efektivnu temperaturu moguće je naći i analitički. Uvrstimo li $O(E)$ iz jed. (4.29) u izraz za E_M dobivamo

$$-\frac{\sigma_E^2}{T_{eff}} = \int O(E)E dE = -\frac{\sigma_E^2}{T} \frac{s+f/2}{s+f}, \quad (4.32)$$

iz čega slijedi

$$\frac{T_{eff}}{T} = \frac{s+f}{s+f/2} = \frac{1 + \exp\left(-\frac{\sigma_E^2}{2T^2}\right) \left[\exp\left(\frac{eFa}{T}\right)\right]}{1 + \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{\sigma_E^2}{2T^2}\right) \left[\exp\left(\frac{eFa}{T}\right)\right]}. \quad (4.33)$$

Vrijednosti efektivne temperature, dobivene ovim izrazom, prikazane su linijama na slici 4.24 dolje. Poklapanje s rezultatima numeričkih rješenja glavne jednadžbe je odlično.

Izraz (4.33) nema oblik kakav su predložili Cleve i suradnici, jed. (4.5), ali u granici slabih polja ($F < 0.3$ MV/cm na sobnoj temperaturi), se može aproksimirati linearnom ovisnošću,

$$\frac{T_{eff}}{T} \approx 1 + \gamma \left(\frac{\sigma_E}{T}\right) \frac{eFa}{T}, \quad (4.34)$$

POGLAVLJE 4. TRANSPORT PRI JAKOM POLJU I EF. TEMP.

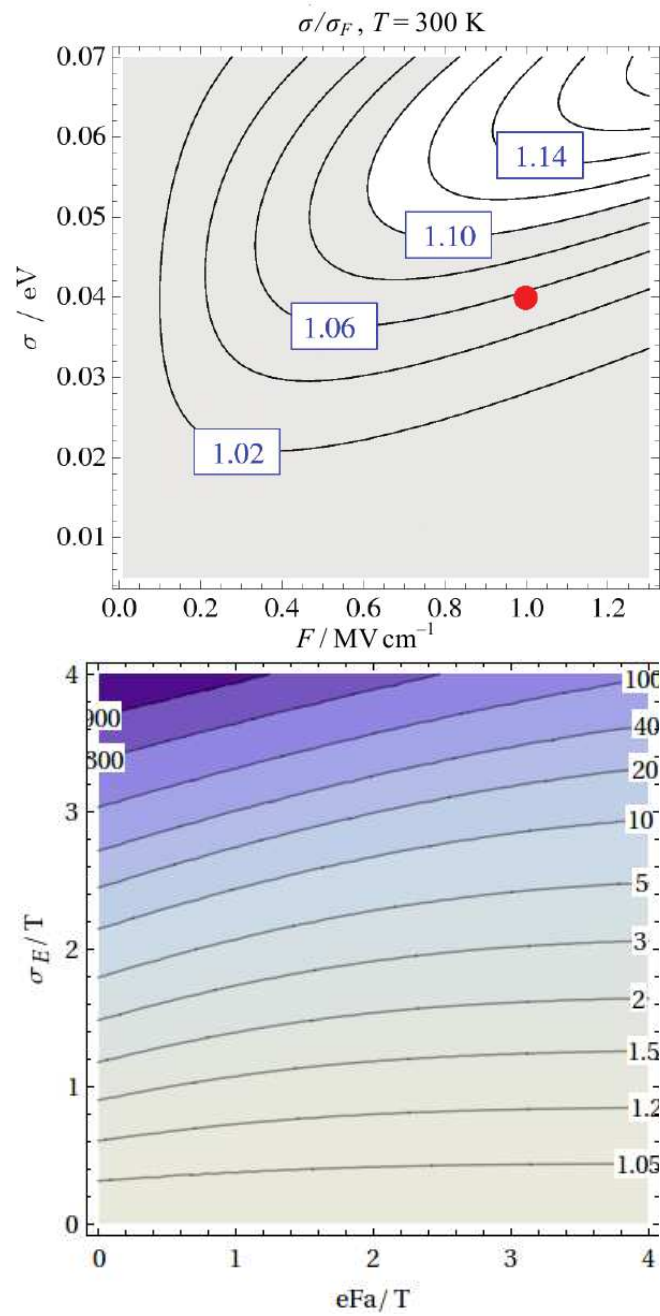
gdje je koeficijent γ temperaturno ovisan: $\gamma(\sigma_E/T) = \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{1}{2}(\sigma_E^2/T)^2\right)$. Temperaturnu ovisnost koeficijenta γ primjećujemo i u trodimenzionalnom slučaju (vidi str. 122). Stavimo li na stranu nestalnost prefaktora γ , relacija (4.34) jest oblika jed. (4.5), za vrijednost $\beta = 1$. Linearna ovisnost je u suprotnosti s argumentom na osnovi simetrije, $(d\mu/dF)_{F \rightarrow 0} = 0$ (vidi str. 109). No, taj argument je ovdje nevaljan iz dva razloga. Prvo, on pretpostavlja efektivnu temperaturu koja parametrizira transportne veličine, dok izrazi (4.33) i (4.34) odgovaraju približnoj efektivnoj temperaturi koja parametrizira ansambl. Kako smo pokazali za tok u tri dimenzije, te dvije veličine se razlikuju. Drugo, mobilnost za skočni transport općenito *ne mora* zadovoljavati uvjet $(d\mu/dF)_{F \rightarrow 0} = 0$. Najjednostavniji protuprimjer imamo ako pretpostavimo Miller-Abrahamsovu vjerojatnost preskoka u odsustvu nereda (vidi sliku 2.4 na str. 58).

Efektivna temperatura, jed. (4.33), je približna, i ispravna je u onoj mjeri u kojoj se raspodjela $O(E)$, jed. (4.29), može opisati jednim gausijanom. Odstupanje od pseudoravnotežnog oblika na T_{eff} prvo se zamjećuje u povećanju širine prividnog gausijana, koja bi u ravnotežnom slučaju bila σ_E . Kao mjera ispravnosti jed. (4.33) može poslužiti upravo širina raspodjele, odnosno omjer σ_F/σ_E , gdje je

$$\sigma_F^2 \equiv \int (E - E_M)^2 O(E) dE. \quad (4.35)$$

Taj omjer, u ovisnosti o neredu σ_E i polju F , prikazan je na slici 4.25 gore. Ako kao granicu tolerancije uzmemo desetpostotno odstupanje omjera σ_F/σ_E od jedinice, aproksimacija raspodjele $O(E)$ ravnotežnom distribucijom je dobra u vrlo širokom rasponu parametara. Specifično, valjana je za sve vrijednosti polja ispod određene jačine nereda σ_E , i sve jačine nereda ispod određenog graničnog polja F .

Iako T_{eff} , iz jednadžbe (4.33), može opisati raspodjelu $O(E)$, na osnovi prethodnih saznanja vezanih uz transport u trodimenzionalnom sustavu, nemamo razloga očekivati da nam ista efektivna temperatura može parametrizirati transportne veličine. Histogram $G(E, \ln n)$, na slici 4.23, jasno pokazuje da postoje lokalna odstupanja - prezaposjednutosti - ne samo od *približne* pseudoravnotežne raspodjele na T_{eff} , već i od *točnog* energijskog prosjeka $n(E)$ iz jed. (4.28). Lokalna odstupanja posljedica su potrebe da se zadovolji jednadžba kontinuiteta, koja u jednodimenzionalnom sustavu predstavlja mnogo *jači* zahtjev: struja između svaka dva susjedna čvorišta u sustavu mora biti jednaka. Ovaj prognozirani neuspjeh parametrizacije transportnih svojstava efektivnom temperaturom možemo demonstrirati supstitucijom $n_i \rightarrow n(E)$, analognoj supstituciji $n_i \rightarrow n(E, T_{eff})$



Slika 4.25: Gore: Omjer širine raspodjele $O(E)$ pri stacionarnom toku, i širine raspodjele $g(E)$, σ_F/σ_E , u ovisnosti o jačini nereda i jačini polja. Crvena točka odgovara parametrima raspodjele $O(E)$ prikazane na slici 4.23 (b). Dolje: Omjer mobilnosti dobivene supstitucijom stacionarnih koncentracija, n_i , srednjom raspodjelom, $n(E)$, jed. (4.37), i mobilnosti dobivene rješavanjem glavne jednadžbe.

POGLAVLJE 4. TRANSPORT PRI JAKOM POLJU I EF. TEMP.

u trodimenzionalnom slučaju.²⁵ Račun srednje struje $\langle j \rangle_{n(E)}$, koja rezultira tom supstitucijom, može se provesti u potpunosti analitički:

$$\langle j \rangle_{n(E)} = \omega_0 \int g(E_1)g(E_2) \left(n(E_1)e^{\frac{E_1-E_2}{2T}} e^{\frac{eFa}{2T}} - n(E_2)e^{-\frac{E_1-E_2}{2T}} e^{-\frac{eFa}{2T}} \right) dE_1 dE_2. \quad (4.36)$$

Uvrštanjem $n(E)$, iz jednadžbe 4.28, i intergacijom, dobijamo za omjer predviđene struje, $\langle j \rangle_{n(E)}$, i stvarne struje, j ,

$$\frac{\langle j \rangle_{n(E)}}{j} = s^{1/2} \frac{f + s^{1/2}}{f + 1}. \quad (4.37)$$

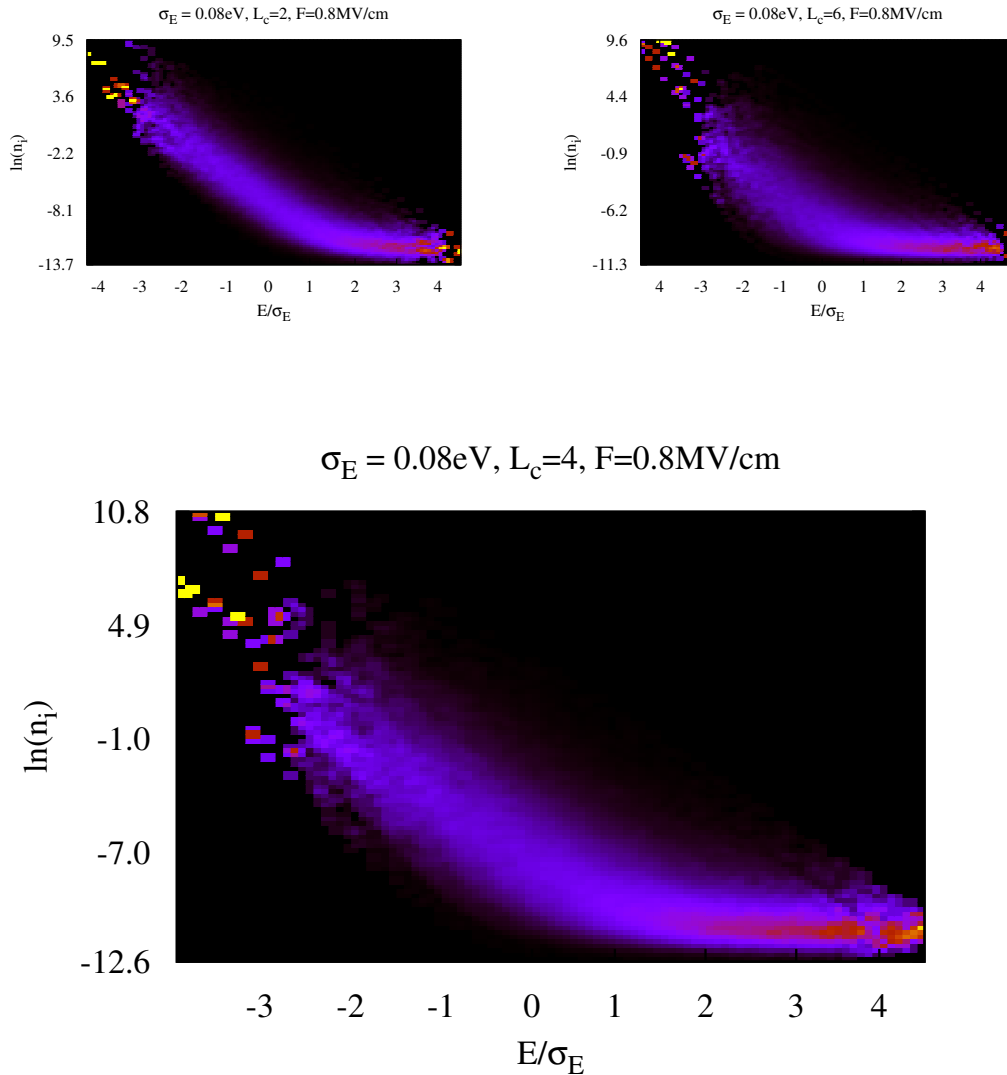
Omjer $\langle j \rangle_{n(E)} / j$, u ovisnosti o skaliranom polju eFa/T i jačini nereda σ_E/T , prikazan je na slici 4.25 dolje. Kao i trodimenzionalnom slučaju, supstitucija srednje distribucije $n(E)$, precjenjuje struju - dakle i mobilnost. Prihvatljivo slaganje prisutno je u granici vrlo slabog nereda, s varijancom, σ_E , manjom od temperature. Povećanjem σ_E , odstupanje $\langle j \rangle_{n(E)}$ od j vrlo brzo raste, i kod energijskih nereda srednje jačine, oko 0.07 eV na 300 K, ‘eksploDIRA’: supstitucija srednje distribucije $n(E)$ precjenjuje mobilnost za red veličine i više.

Transportni ansambl u koreliranom neredu i prezaposjednutosti

Uvođenje korelacija među energijama uzrokuje znatne promjene u raspodjeli $G(E, \ln n)$ (slika 4.26). ‘Savijanje’ raspodjele k većim koncentracijama na višim energijama, jedva zamjetno u nekoreliranom neredu, jako je izraženo kod koreliranog nereda. Odstupanje od Boltzmannove raspodjele raste s korelacijskom duljinom, i , za malo veće vrijednosti L_c , sva su čvorišta s energijama većim od σ_E u prosjeku podjednako naseljena. Pridjeljivanje efektivne temperature transportnom ansamblu, koje smo mogli učiniti za nekorelirani jednodimenzionalni sustav, sada više nema smisla.

U tom pogledu, situacija se potpuno razlikuje od trodimenzionalnog slučaja. Dok tamo s porastom korelacijske duljine raste varijanca lokalnih odstupanja, σ_δ , raspodjela $G(E, \ln n)$ nastavlja pratiti Boltzmannovu liniju $-E/T_{eff} + \langle \ln n_i \rangle$. Dakle, efektivna temperatura, kao parametar koji opisuje raspodjelu $G(E, \ln n)$ ili $O(E)$, zadržava svoju valjanost u koreliranom neredu u trodimenzionalnom sustavu, ali ne i u jednodimenzionalnom. Zašto je tomu tako, ne znamo jer ne razumijemo ni zašto raspodjela $G(E, \ln n)$ uopće imitira Boltzmannovo ponaša-

²⁵S razlikom što se u $n(E)$, opisanom s (4.28), ne pojavljuje efektivna temperatura.



Slika 4.26: Histogram raspodjele $G(E, \ln n)$ u slučaju koreliranog nereda. Velika slika pokazuje raspodjelu u neredu s korelacijskom duljinom $L_c = 4$. Manje slike pokazuju slučajeve $L_c = 2$ i $L_c = 6$.

nje u trodimenzionalnom slučaju.²⁶ No, na pitanje zašto raspodjela $G(E, \ln n)$ (ili $n(E)$) pokazuje drugačije ponašanje u koreliranom jednodimenzionalnom sustavu na višim energijama, možemo dati jednostavan odgovor. Energijski nered će na lancu čvorišta, na nekim mjestima, stvarati nizove sukcesivnih čvorišta sa sličnim iznosom energija. Ova zaravnjenja, koja će biti puno češća u korelira-

²⁶Nije isključeno, dapače lako je moguće, da i u tri dimenzije srednja koncentracija, $n(E)$, zapravo predstavlja superpoziciju više Boltzmannovih distribucija. No bez teorijske podloge koja bi odabrala i opravdala konkretni izbor oblika izraza za $n(E)$, nema smisla pokušavati drugačiju parametrizaciju $G(E, \ln n)$, budući da ju par (T_{eff}, σ_δ) jako dobro opisuje.

POGLAVLJE 4. TRANSPORT PRI JAKOM POLJU I EF. TEMP.

nom neredu, mogu se nalaziti jednako vjerojatno na čvorištima iznadprosječnih, visokih, energija i na čvorištima ispodprosječnih, niskih, energija. U stacionarnom toku struja među čvorištima koja formiraju ‘visoravni’ i među čvorištima koja formiraju ‘nizine’, mora biti jednaka. Uza zanemarivu energijsku razliku među takvim susjednim čvorištima, stacionarne koncentracije na ‘visoravnima’ i ‘nizinama’ moraju biti podjednake da proizvedu istu struju. Srednja koncentracija na čvorištima visokih energija biti će stoga veća u jednodimenzionalnom sustavu koreliranih energija, nego što je u sustavu s nekoreliranim energijama, gdje su takve visoravni znatno rjeđe. U trodimenzionalnom sustavu, bez obzira na koreliranost energija, nosioci mogu zaobići energijska brda i visoravni. Prisutnost *alternativnih puteva* u višedimenzionalnom sustavu vodi na raspodjelu nosioca koja se može opisati efektivnom temperaturom i u slučaju koreliranog nereda. Možemo pretpostaviti da bi uvođenje mogućnosti dugodosežnih skokova u jednodimenzionalnom problemu, a s njima i alternativnih puteva oko visoravni, moglo donekle ‘ispraviti’ srednje koncentracije, $n(E)$.

Naglasili smo da se transportni ansambl u jednoj dimenziji ne može direktno preslikati na ansambl unutar strujnih filamenata u trodimenzionalnom toku. Ipak, vrijedi primjetiti da analiza stanja na ‘putu struje’ u radu Vukmirovića i Wang²⁷ također pokazuje ‘savijenu’ raspodjelu na $E_i - \ln n_i$ histogramu (slika 4.7 (d)). [160]

Raspodjela $G(E, \ln n)$ u jednodimenzionalnom sustavu pokazuje, ne samo odstupanje srednje koncentracije $n(E)$ od Boltzmannove linije, već i rasap vrijednosti $(E_i, \ln n_i)$ oko srednje linije $\langle \ln n_i \rangle_E$.²⁸ U tri dimenzije je prostorna struktura tih prezaposjednutosti identificirana kao uzrok neuspješnosti predviđanja transportnih veličina na osnovi pseudoravnotežne distribucije. U odsustvu efektivne temperature, prezaposjednutosti δ_i možemo definirati kao

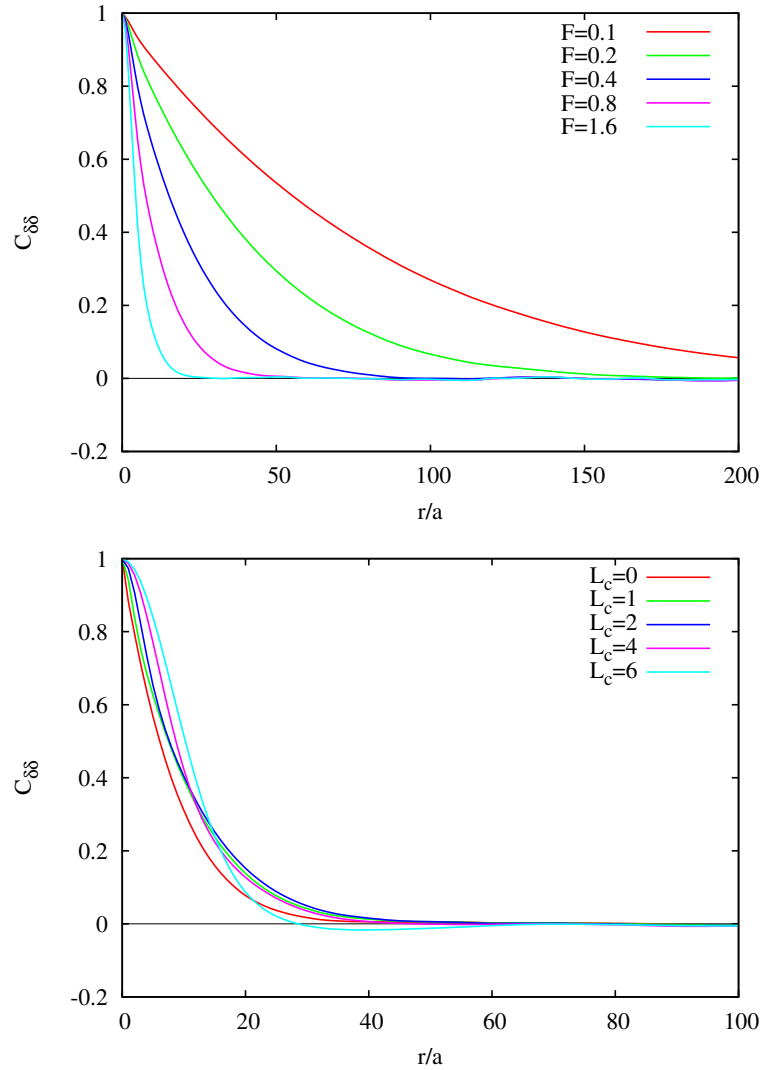
$$\delta_i = \ln n_i - \langle \ln n_i \rangle_E. \quad (4.38)$$

Ovakva definicija čuva neka željena svojstva koje su prezaposjednutosti imale u tri dimenzije, specifično: lokalna korelacija između prezaposjednutosti i energije čvorišta iščezava, $\langle \delta_i E_i \rangle = 0$.²⁹

²⁷Autori također promatraju transport u prostorno koreliranom energijskom neredu.

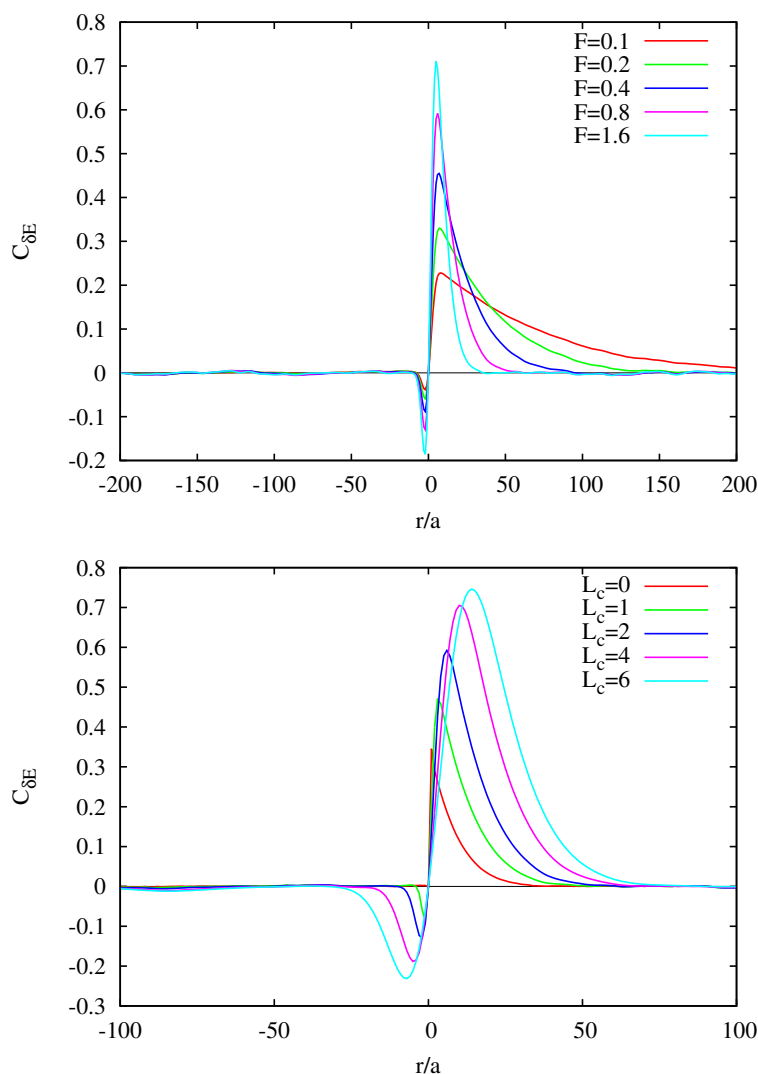
²⁸Dobro je istaći da dvije sredine, $n(E) = \int nG(E, \ln n)d(\ln n)$ i $\langle \ln n_i \rangle_E = \int \ln nG(E, \ln n)d(\ln n)$, nisu iste (odnosno $n(E) \neq \exp(\langle \ln n_i \rangle_E)$). Prva je aritmetička sredina koncentracija n_i na čvorištima s $E_i \approx E$, druga je geometrijska. Ako je raspodjela $G(E, \ln n)$ u $\ln n$ varijabli gausijan stalne širine σ_δ , kao što je bio slučaj u tri dimenzije, vrijedi $n(E) = \exp(\frac{1}{2}\sigma_\delta^2) \exp(\langle \ln n_i \rangle_E)$.

²⁹Definicija donosi i tehničku manu u smanjenju numeričke preciznosti pri izvrijednjivanju δ_i , budući da je srednja vrijednost $\langle \ln n_i \rangle_E$ određena na osnovi malog broja točaka.



Slika 4.27: Autokorelacijska funkcija prezaposjednutosti, $C_{\delta\delta}$, u ovisnosti o polju (gore), i duljini energijskih korelacija (dolje). Ovisnost o polju je pokazana za duljinu korelacija $L_c = 2$. Korelacijska ovisnost je pokazana za jakost polja $F = 0.8$ MV/cm. U svim slučajevima je $\sigma_E = 0.08$ eV i $T = 300$ K.

Na slikama 4.27 i 4.28 možemo vidjeti korelacije među udaljenim prezaposjednutostima, $C_{\delta\delta}$, i energijama, $C_{\delta E}$. Vidljivo je znatno drugačije ponašanje u usporedbi s korelacijama u tri dimenzije. U jednoj dimenziji, $C_{\delta\delta}$ i $C_{\delta E}$ atenuiraju eksponencijalno na udaljenostima većim od nekoliko L_c . Korelacije su dakle dugodosežne, tj. trnu mnogo sporije od korelacija u energijama. Ova spora atenuacija je prisutna i kod nekoreliranog nereda, $L_c = 0$, što nije slučaj u tri dimenzije. Brzina atenuacije raste približno linearno s poljem F (slika 4.29), i ovisnost korelacija o



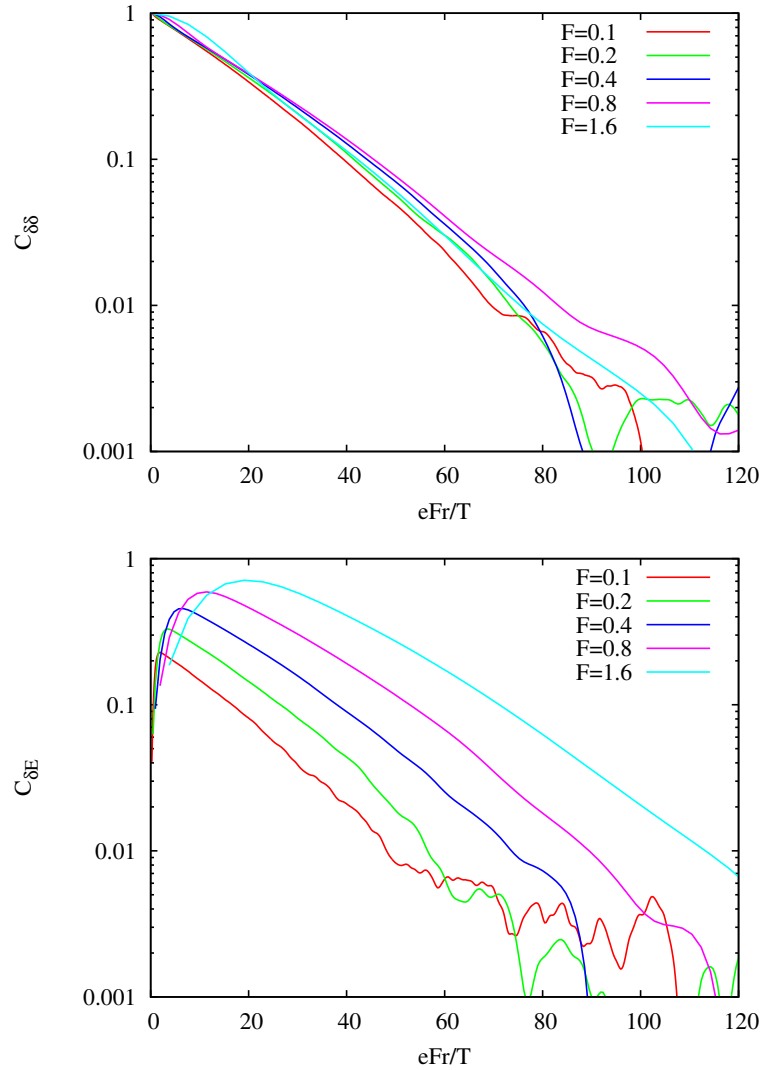
Slika 4.28: Korelacijska funkcija prezaposjednutost-energija, $C_{\delta E}$, u ovisnosti o polju (gore), i duljini energijskih korelacija (dolje). Parametri su jednaki kao na slici 4.27.

udaljenosti se može izraziti kao

$$C_{\delta\delta}(r), C_{\delta E}(r) \propto \exp\left(-\gamma \frac{eFr}{T}\right), \quad (4.39)$$

gdje je koeficijent $\gamma \approx 0.06$ u koreliranom neredu, neovisno o duljini korelacija $L_c > 0$, i poprima nešto veću vrijednost u nekoreliranom neredu: $\gamma(L_c = 0) \approx 0.076$. Primjetimo da u trodimenzionalnom sustavu korelacije atenuiraju *sporije* pri jačem polju, što smo povezali s ravnanjem i jačanjem strujnih filamenata, dok je u jednoj dimenziji slučaj suprotan.

Spora atenuacija, u usporedbi s trodimenzionalnim slučajem, vjerojatno je



Slika 4.29: Korelacije $C_{\delta\delta}$ i $C_{\delta E}$ u ovisnosti o skaliranoj udaljenosti eFr/T . Parametri su jednaki kao i za poljnu ovisnost korelacija na slikama 4.27 i 4.28.

posljedica jače povezanosti koncentracija u bilinearnom sustavu glavnih jednadžbi u jednoj dimenziji, jed. (B.1). U više dimenzija, utjecaj pojedinog čvorišta, na struju i na koncentracije na ostalim čvorištima, razvodnjen je zbog prisutnosti alternativnih puteva. U jednodimenzionalnom sustavu alternativa nema, i utjecaj pojedinog čvorišta se daleko propagira. Taj tjecaj se može vidjeti u jednadžbi (2.19), na strani 57, koja povezuje koncentracije na dvama udaljenim čvorištima. Izraz ne omogućuje direktnu evaluaciju korelacija, no u njemu indikativno figurira eksponencijalni faktor, $q^{r/a} = \exp(eFr/T)$.

4.3 Zaključci

Istražili smo svojstva ansambla nosioca u stacionarnom toku na jakim poljima. Istraživanje pokriva transport u jednodimenzionalnom i trodimenzionalnom sustavu s energijskim neredom normalne raspodjele, u prisustvu i odsustvu prostornih korelacija među energijama. Zanimala nas je pojava efektivne temperature zamijećene u drugim radovima, [121, 150] no tokom istraživanja otišli smo ‘korak dalje’, uočivši važnost lokalnih odstupanja od pseudoravnotežne raspodjele.

Efektivna temperatura se pojavljuje kao parametar, koji dobro opisuje raspodjelu nosioca po energijama, $O(E)$, u trodimenzionalnom i, približno, u jednodimenzionalnom nekoreliranom sustavu. Ta veličina raste s jakošću električnog polja, i s duljinom korelacija među energijama čvorišta (slike 4.11 i 4.24). No parametrizacija T_{eff} kakvu su predložili Cleve i suradnici, [154] jed. 4.5, nije moguća. Također, efektivna temperatura, koja parametrizira ansambl, *ne* parametrizira mobilnost nosioca (slika 4.12).

Ovaj rezultat, u suprotnosti s prethodnim nalazima, pokazuje da pseudoravnotežna raspodjela ne opisuje dobro transportni ansambl, i da su ključne informacije o transportnom ansamblu izostavljene u slici koja ga prikazuje kao homogeno zagrijani plin. Uistinu, efektivna temperatura omogućuje samo *približni* opis ansambla. Odstupanja dolaze u dva oblika:

(I) Odstupanje srednje koncentracije, $n(E)$, ili srednje logaritamske koncentracije, $\langle \ln n_i \rangle_E$, na čvorištima istih energija u jednodimenzionalnom sustavu, od Boltzmannove raspodjele određene s nekim T_{eff} . To odstupanje vizualno se očituje kao ‘svijanje’ distribucije prema većim koncentracijama na visokim energijama - povezano s ‘prinudnim naseljavanjem energijskih visoravni’ u jednodimenzionalnom toku (slika 4.26). U nekoreliranom neredu, gdje je moguć analitički račun, pokazujemo da je to svijanje odraz činjenice da je *stvarna* raspodjela $n(E)$ zapravo superpozicija *dviju* pseudoravnotežnih distribucija, s karakterističnim temperaturama T i $2T$ (jed. (4.28)). Unatoč tome, za slučaj nekoreliranog nereda, moguć je jako dobar aproksimativni opis transportnog ansambla sa pseudoravnotežnom raspodjelom i efektivnom temperaturom izraženom jednadžbom (4.33).

(II) Lokalno odstupanje zaposjednutosti pojedinih čvorišta, n_i , od srednje distribucije, $n(E)$. Ovo odstupanje, mjereno kroz $\delta_i = \ln n_i - \langle \ln n_i \rangle_E$, prozvali smo lokalnom prezaposjednutošću. Vidljivo je u konačnoj širini raspodjele čvorišta po njihovim energijama i koncentracijama, $G(E, \ln n)$, na slikama 4.14, 4.23 i 4.26. U trodimenzionalnom sustavu je varijanca tih odstupanja, σ_δ , nezavisna od energija čvorišta, i povezana je s efektivnom temperaturom univerzalnom relacijom

(4.18), ilustriranom na slici 4.15. Postojanje prezaposjednutosti, δ_i , uzrok je nemogućnosti parametrizacije transportnih veličina efektivnom temperaturom. Iz srednjih raspodjela $n(E)$ se ne mogu reproducirati mobilnosti: procijenjene vrijednosti premašuju stvarne iznose mobilnosti za redove veličine, osim pri slabom nekoreliranom neredu (slike 4.13 i 4.25).

Prezaposjednutosti δ_i su upravo *informacija koja nedostaje* u pseudoravnotežnom opisu, stoga i ključan sastojak za ispravan opis transporta. Iako takav, potpun i ispravan, konceptualni opis transporta još nedostaje, možemo iz prostornih korelacija prezaposjednutosti zaključiti da će taj opis morati uzeti u obzir, ili morati moći reproducirati, filamentarne strukture u strujnom toku (slike 4.17, 4.18, 4.19 i 4.20). Općenito, korelacije u prezaposjednutostima odraz su potrebe za preraspodjelom naboja među čvorištima da se zadovolje jednadžbe kontinuiteta. Korelacija prezaposjednutosti i energija pokazuje da je odstupanje od pseudoravnotežnog ansambla na jednom čvorištu direktno povezano s energijama *okolnih* čvorišta, a u koreliranom neredu, i u jednodimenzionalnom sustavu, i s energijama *dalekih* čvorišta (slike 4.20 i 4.28). Stoga je srednjepoljni pristup modeliranju transporta, kakav su primijenili Preezant i Tessler, osuđen na neuspjeh.

Rezultati izneseni u ovom poglavlju predstavljaju tek jedan stupanj u razvoju dobre slike i kvantitativnog modela transporta u organskom neuređenom materijalu. S obzirom na identificiranu važnost filamentarnih struktura, slijedeći stupanj moglo bi biti istraživanje svojstava strujnih filamenata: predviđanje njihovih položaja i geometrije, i analiza transportnog ansambla na čvorištima koja ih formiraju (analiza ‘puta struje’). Analitičko rješenje za transport u koreliranom jednodimenzionalnom sustavu, ako ga je moguće konstruirati, također bi bilo korisno u oblikovanju potpune slike transporta.

5

Vremenski odziv pri uključivanju napona i osobine dubokih stanja

Metoda mjerenja mobilnosti iz tranzijenta tamne struje (DITS), spomenuta u uvodu, na str. 13, koristi se od samih početaka razvoja organskih poluvodičkih filmova u njihovoj karakterizaciji. Primarno se koristi za određivanje mobilnosti nosioca, ali također za karakterizaciju elektroda, tj. njihove injekcijske učinkovitosti, usporedbom iznosa i položaja tranzijentnog maksimuma (vidi str. 161). Malo se pažnje pri tom posvećuje jednoj vrlo učestaloj pojavi u tranzijentnom odzivu u polimernim filmovima: tranzijentna struja vidljivo atenuira nakon vremena prolaska nabojne fronte kroz uređaj, tj. nakon maksimuma tranzijentne struje, i konačni, stacionarni iznos struje može biti nekoliko puta, pa i redovima veličine, niži od tranzijentnog maksimuma. Ova pojava se uglavnom prepoznaje kao posljedica uhvata naboja u dubokim stanjima-zamkama. No, vremenska ovisnost te atenuacije u organskim filmovima nije promatrana.

U ovom ćemo poglavlju vidjeti što iz svojstava tranzijentne atenuacije možemo zaključiti o svojstvima raspodjele dubokih stanja. Fokus će pri tom biti na dva kandidata za oblik raspodjele, spomenuta u uvodu (str. 32). Jedan je strogo gausijanska raspodjela stanja - oblik na kojem se zasnivaju svi širokoprihvaćeni modeli transporta u amorfnim organicima. Drugi kandidat, koji se pojavljuje u interpretaciji nekih mjerenja na tankoslojnim tranzistorima, jest eksponencijalna raspodjela stanja. Pokazati ćemo da atenuacija struje na vremenima duljim od vremena tranzijentnog maksimuma *nužno* povlači da raspodjela stanja ne može biti strogo gausijanska. Raspodjela s eksponencijalnim repom pak može uzrokovati takvu atenuaciju struje na niskim naponima. Pokazati ćemo da se atenuacijski proces u slučaju takve raspodjele, odvija u širokom rasponu vremenskih skala, što vodi na prividno povećanje tranzijentne mobilnosti, očitane DITS metodom, na

slabim poljima. Vidjeti ćemo da i karakterizacija elektroda DITS metodom, u slučaju takve atenuacije, može dati nepouzdan rezultate.

5.1 Pozadina

Kao i prethodna poglavlja, ovo započinjemo uvodnim pregledom dosadašnjeg znanja. Predstavljeni su rezultati računa Manija i Rakavija, [37] na kojem je zasnovana sama mjerna metoda, te pretpostavke na kojima račun počiva. Utjecaj izmjene nekih pretpostavki, koje nisu nužno zadovoljene u organicima, posebno je razmotren. Dan je pregled mjerenih DITS tranzijenata s vidljivom dugovremenom atenuacijom u organskim materijalima i nekim anorganskim materijalima. Predstavljeni su i modeli [41, 156] koji objašnjavaju potencijsku atenuaciju struje fotoinduciranih nosioca u anorganskim amorfnim filmovima, a koji će se pokazati korisnim u interpretaciji simuliranih DITS tranzijenata.

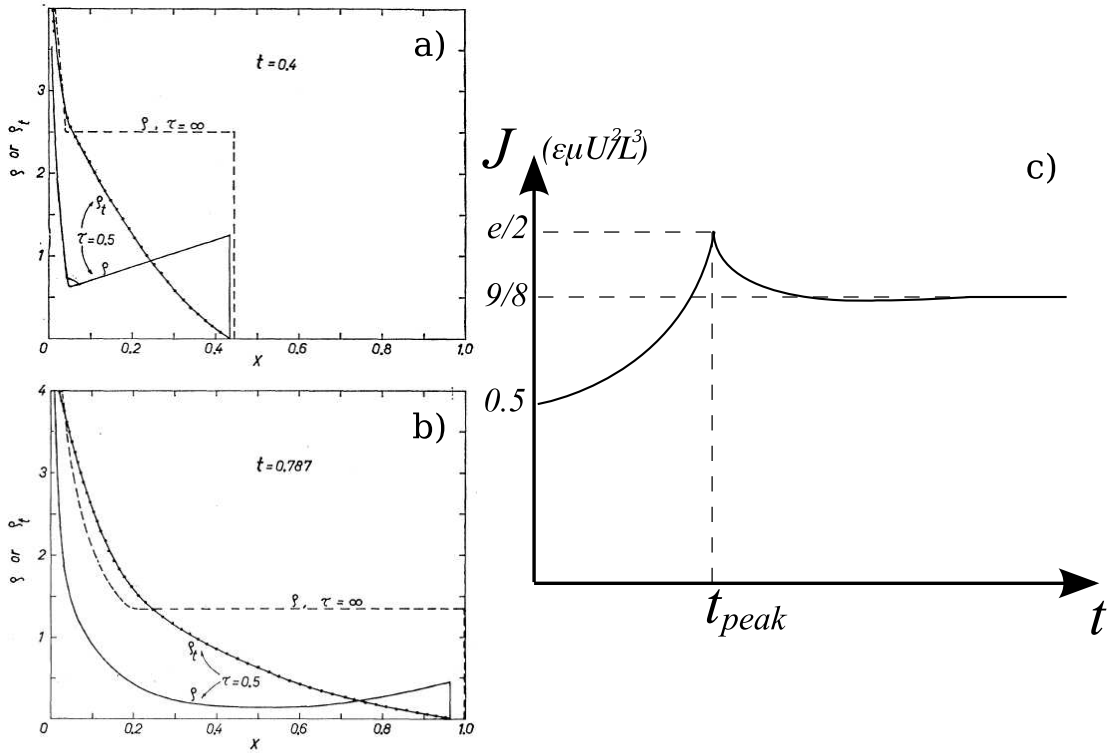
5.1.1 Idealizirani tranzijentni odziv

U idealnom DITS mjernom postavu polazimo od izolatorskog filma s elektrodama, u kojem inicijalno nema nosioca naboja. Uspostavljamo napon i pratimo tranzijentnu struju. U početnom trenutku, $t = 0$, među elektrodama se trenutno uspostavi razlika potencijala U . Elektrode se biraju tako da samo jedna od njih može injektirati naboj; ona u prijelaznom vremenskom razdoblju puni uređaj nabojem.¹ U konačnosti, uspostavlja se stacionarni tok struje u režimu toka ograničenog prostornim nabojem (SCLC režim). Ukoliko su uvjeti bliski idealiziranima - ako je injektivna elektroda omska, a otpor u vanjskim krugu mali, i ako nema dubokih zamki - tranzijentna struja će u prijelaznom razdoblju premašiti konačni, stacionarni iznos, a vrijeme kada doseže svoj maksimalni iznos određeno je mobilnošću injektiranih nosioca (slika 5.1 (c)).

Many i Rakavy su izračunali vremenski profil tranzijentne struje u takvim uvjetima. [37] Pretpostavljene idealizacije dozvoljavaju da se račun, barem dijelom, provede analitički. Radi se o slijedećim pretpostakama: (I) Injektivni kontakt je savršeno omski, što znači da može, po potrebi, isporučiti koliko god jaku struju na granici elektrode i materijala. Ova pretpostavka se u računu očituje time da električno polje na injektivnoj elektrodi uvijek iščezava.² (II) Naboji se u materijalu kreću samo pod utjecajem električnog polja. Dakle, pretpostavlja se da je difuzijska komponenta struje zanemariva. (III) Mobilnost nosioca je neovisna

¹Ovaj, injektirani, naboj zvati ćemo *prostornim* nabojem (eng. *space-charge*).

²Osim u trenutku $t = 0$ kada uključujemo napon.



Slika 5.1: (a) i (b): Skica gustoće naboja u filmu prije, i u trenutku, maksimalne struje (vremena $0.4t_{TOF}$ i $0.787t_{TOF}$). Crtkana linija predstavlja gustoću nosioca u filmu bez zamki, dok pune linije pokazuju gustoće slobodnih, ρ , i zatočenih nosioca, ρ_t , u filmu sa zamkama s vremenom uhvata $\tau = \frac{1}{2}t_{TOF}$; preuzeto iz [37]. (c): Skica idealiziranog DITS strujnog tranzijenta u filmu bez zamki.

o jakosti polja. (IV) U materijalu nema zamki kojima je karakteristično vrijeme uhvata τ usporedivo ili veće od vremena proleta naboja kroz film. Idealizirani tranzijentni odziv se tako ostvaruje u granicama $\tau \rightarrow \infty$, ali i $\tau \rightarrow 0$, kada se utjecaj zamki svodi na renormalizaciju mobilnosti nosioca. (V) Otpor vanjskog kruga je zanemariv, a s njim i karakteristično vrijeme punjenja elektroda, RC .

Uz te pretpostavke može se dobiti analitički izraz za struju koja raste od polazne vrijednosti, $J_0 = \frac{1}{2}(\epsilon\mu U^2/L^3)$, dok ne dosegne maksimum, u trenutku

$$t_{DITS} = 2(1 - e^{-1/2}) \frac{L}{\mu F} = 0.787 \frac{L}{\mu F}. \quad (5.1)$$

Iz vremena maksimuma se može očitati mobilnost,

$$\mu = 0.787 \frac{L}{t_{DITS} F}. \quad (5.2)$$

Vrijeme t_{DITS} je kraće od vremena proleta, $t_{TOF} = \frac{L}{\mu F}$, jer unešeni naboj djelomično

zasjenjuje polje u području uređaja u kojem se nalazi. Polje u dijelu filma u kojem još nema naboja će posljedično rasti da kompenzira ukupni pad potencijala. Naboji na putujućoj ‘fronti’ - oni koji su prvi injektirani - će stoga ubrzavati. Do vremena t_{DITS} u filmu se formira raspodjela naboja slična konačnoj, stacionarnoj raspodjeli.³ No, količina injektiranog naboja je, u tom trenutku, veća od količine koja određuje stacionarnu struju ograničenu prostornim nabojem, a koja je po Mott-Gurneyjevoj formuli jednaka

$$J_{SCLC} = \frac{9}{8} \frac{\varepsilon \mu U^2}{L^3}. \quad (5.3)$$

Višak naboja napušta uređaj nakon vremena t_{DITS} , i struja se smanjuje, od maksimalne vrijednosti u trenutku t_{DITS} ,

$$J_{peak} = \frac{e}{2} \frac{\varepsilon \mu U^2}{L^3} = 1.2 J_{SCLC}, \quad (5.4)$$

prema stacionarnoj vrijednosti, J_{SCLC} , i kasnije oscilira, s jakim gušenjem, oko te vrijednosti.

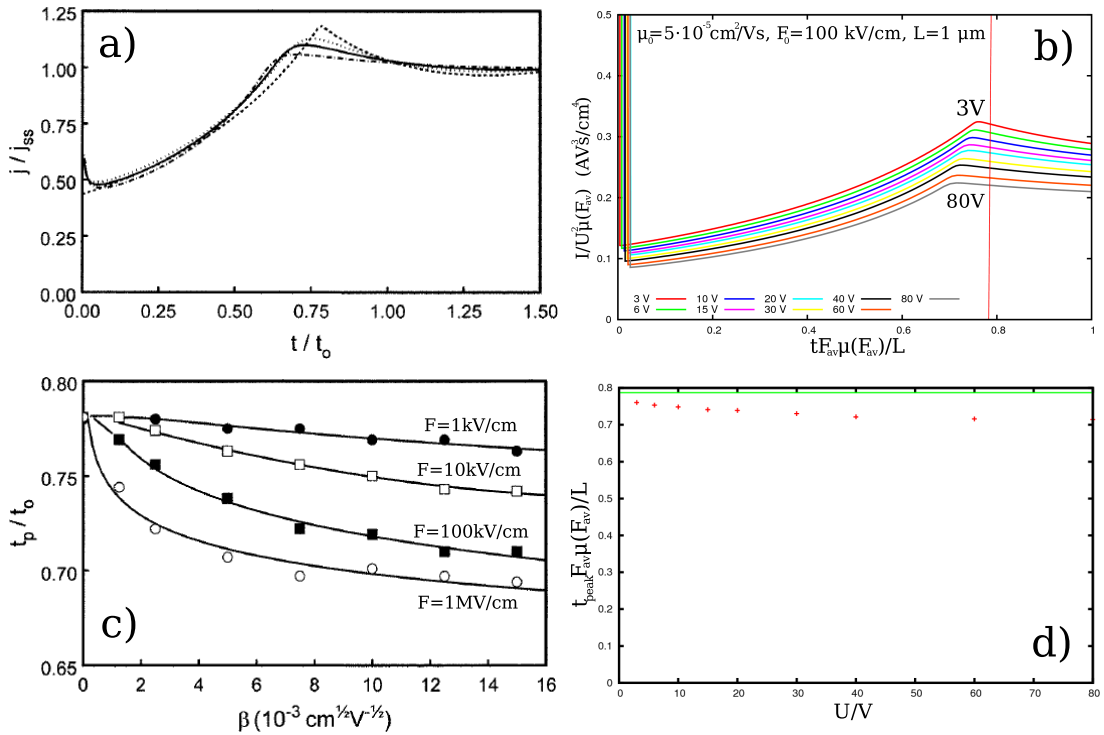
5.1.2 Utjecaj neidealnih uvjeta

U prethodnom odjeljku pobrojane su pretpostavke na osnovi kojih je izračunat idealizirani odziv. Ovdje ćemo razmotriti što se događa u realnim uvjetima, kada pojedine pretpostavke više ne vrijede.

Utjecaj *otpora u vanjskom krugu* pokazuje se u tranzijentnoj struji na vremenima manjim od RC , kada je idealizirani signal zasjenjen strujom punjenja elektroda, $j \sim \exp(-t/RC)$. Ukoliko je $RC \ll t_{DITS}$ ovaj učinak neće predstavljati problem za interpretaciju mjerenja. Ovo je ‘čisto tehnički’ problem, koji se može pojaviti pri mjerenju tranzijentne struje na jakim poljima, tj. visokim naponima, no relativno se lako da izbjeći, mjerenjem na debljim uzorcima ili primjenom kompenzacijskih krugova. [163, 164]

Utjecaj difuzije i *moblnosti ovisne o polju* je zanimljiviji jer su u pitanju intrinzična svojstva ispitivanog materijala. U primjeni metode na organske materijale, koji pokazuju izraženo Pool-Frenkelovo ponašanje, mobilnost se i dalje ocjenjuje formulom (5.2), u koju se uvrštava srednja vrijednost polja u uređaju $F_{av} = U/L$. Koliko pogrešku pri tome uvodimo, istražio je numeričkim simulacijama Goldie. [165] Pogreška se može izraziti predfaktorom u jednadžbama

³U stacionarnom SCLC režimu gustoća prostornog naboja pada inverzno korijenu dubine u filmu.



Slika 5.2: Tranzijentni DITS signal u materijalu s Pool-Frenkelovom ovisnošću mobilnosti o polju. (a) i (c): Promjena oblika signala s varijacijom iznosa karakterističnog polja F_0 (a) i promjena numeričkog prefaktora u Many-Rakavy formuli, jed. (5.2), s parametrom $\beta = F_0^{-1/2}$ (c). [165] (b) i (d): Rezultati naših simulacija u MOLED-u, s ‘ugašenom’ difuzijskom strujom, pokazuju promjenu položaja maksimuma skaliranih tranzijenata (b), odnosno promjenu prefaktora u formuli (5.1) s varijacijom napona, tj. srednjeg polja u filmu (d).

(5.1) i (5.2), koji je u originalnom izvodu jednak 0.787, a koji se u slučaju Pool-Frenkelove ovisnosti mobilnosti smanjuje s poljem, budući da nabojna fronta dodatno ubrzava. Zanimljivo, utjecaj je *vrlo* mali: koeficijent u realnim uvjetima ne pada ispod 0.7, što znači da je povezivanje mobilnosti iz (5.2) s prosječnim poljem, $F_{av} = U/L$, prihvatljivo (slika 5.2). [165] Koeficijent se doduše mijenja s poljem, što, u principu, uvodi određenu pogrešku u procjeni parametara μ_0 i F_0 , koji karakteriziraju Pool-Frenkelovu ovisnost, jed. (1.1), no očekivana pogreška je mala.⁴ Slika 5.2 pokazuje promjenu koeficijenta u Goldijevim simulacijama, te u našoj provjeri provedenoj MOLED-om.

Napomenimo da u materijalu u kojem mobilnost nosioca slijedi Pool-Frenkelovu ovisnost o polju, jed. (1.1), stacionarna SCL struja neće slijediti Mott-Gurneyev

⁴Na kraju, ni Pool-Frenkelova formula nema ‘apsolutnu’ valjanost na svim poljima.

izraz, jed. (5.3). Umjesto njega vrijedi, aproksimativno, [166]

$$J_{SCLC} = \frac{9}{8}\varepsilon\mu_0 \exp\left(0.89\sqrt{\frac{F}{F_0}}\right) \frac{U^2}{L^3}. \quad (5.5)$$

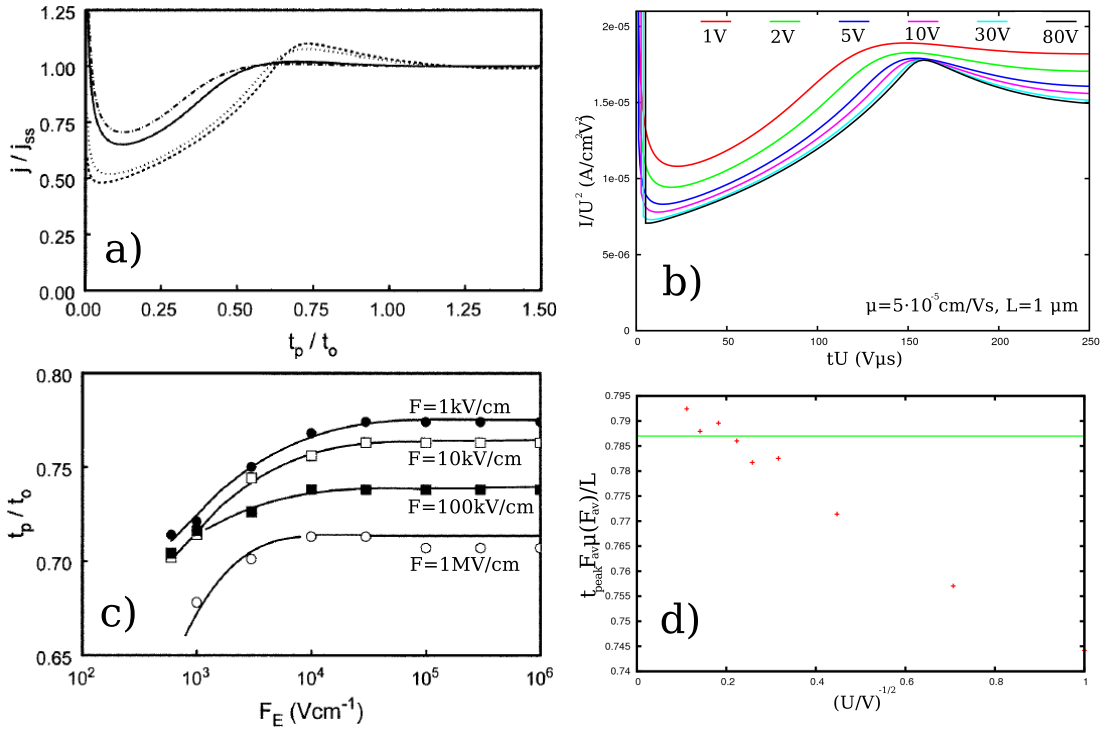
Utjecaj *difuzije* se vidi primarno u profilu tranzijentne struje. Strujni maksimum, koji se formira u $t = t_{DITS}$, oštar je u idealiziranom slučaju, kada nema difuzije. Fronta naboja koji putuje kroz film je u tom slučaju također oštra. S uključivanjem učinka difuzije u račun, putujuća fronta će dobivati izglađen profil, a strujni maksimum će gubiti oštrinu. Goldie promatra ‘supraeinsteinovsku’ difuziju, [165] s omjerom difuzijskog koeficijenta i mobilnosti koji raste s poljem, $q_e D/\mu T = (F/F_E)^{1.2}$, na poljima većim od praga $F_E \approx 50 \text{ kV/cm}$.⁵ [167, 168] Difuzija se očituje u proširenju i zaglađivanju strujnog maksimuma, te u većoj konačnoj struji, uvećanoj za doprinos difuzijske struje. Kontrast između maksimuma i konačnog iznosa struje je *manjen*, i maksimum na konačnim vremenima se može u potpunosti izgubiti.⁶ Položaj maksimuma se pomiče na kraća vremena, ali pomak nije velik: numerički prefaktor u izrazima (5.1) i (5.2) ne pada ispod 0.6 (slika 5.3). [165] Naši testovi u MOLED-u, pokazuju u kvalitativno jednake rezultate. Napomenimo da je utjecaj difuzije veći na slabijim poljima, tj. nižim naponima, i da su svi njeni učinci na tranzijentni odziv tada izraženiji.

Utjecaj *neomske injekcije* s elektrode možemo vidjeti u rezultatima simulacija napravljenih s MOLED-om, u kojima su varirani parametri Richardson-Schotkyeve injekcijske karakteristike, $j_{inj} = j_0 \exp\left(\sqrt{F/F_0}\right)$ (slika 5.4). Utjecaj se vidi u promjeni profila tranzijentne struje, koja, ako nemamo otpora u vanjskom krugu, kreće ‘iz nule’,⁷ i odlikuje se manje izraženim tranzijentnim maksimumom. Također, ukoliko elektroda, u SCLC režimu, nije u mogućnosti isporučiti struju određenu Mott-Gurneyevom formulom, dakle, kad je $j_0 < j_{SCLC}$, maksimum se gubi, a konačna vrijednost struje je manja od SCLC vrijednosti. Tada se transport odvija u režimu ograničene injekcije (*injection-limited current regime*). Postojanje tranzijentnog maksimuma se u nekim eksperimentalnim radovima koristi kao kriterij utvrđivanja omičnosti injektivne elektrode. [88] Ovo je loš kriterij, budući da se

⁵Ovakvo ponašanje difuzijskog koeficijenta je u skladu s rezultatima GDM modela. [167, 168]

⁶Strujni maksimum je povezan s dolaskom nabojne fronte na suprotnu elektrodu. Uzmimo da je mobilnost neovisna o polju i da vrijedi Einsteinova relacija. Vrijeme dolaska fronte obrnuto je proporcionalno polju, $t \approx L/\mu F$. Kada je rasipanje fronte, uslijed difuzije, u tom vremenu usporedivo s debljinom filma, $L^2 \approx Dt = \mu T t/q_e$, tranzijentni maksimum će se sigurno ‘utopiti’. To će se dogoditi na poljima manjim od $F \sim T/q_e L$.

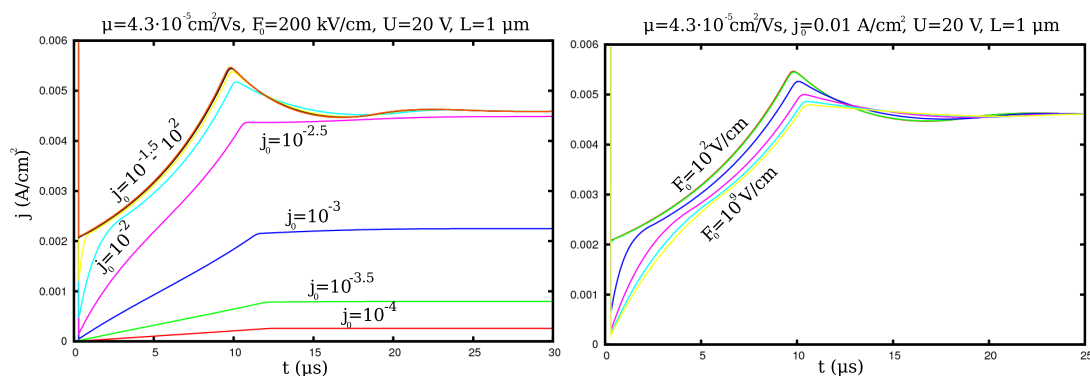
⁷Ovo ponašanje ne može poslužiti za identifikaciju neomičnosti jer će u realnim uvjetima struja na tim vremenima biti određena punjenjem elektroda (RC krug).



Slika 5.3: Utjecaj difuzije na DITS signal. (a) i (c): Promjena oblika signala (a) i numeričkog prefaktora, jed. (5.2), u Many-Rakavy formuli (c) s varijacijom paramtera F_E . [165] (b) i (d): Rezultati naših simulacija u MOLED-u, u kojima je difuzija uključena, pokazuju kako se difuzija očituje izgladenijim tranzijentima i kraćim vremenom pojave maksimuma na slabijim poljima.

maksimum može izgubiti i zbog izražene difuzijske struje, čak i u slučaju savršeno omskog kontakta. S druge strane, tranzijentni maksimum može biti vrlo izražen u slučaju kada, na vremenima većim od t_{DITS} , imamo atenuaciju struje zbog dubokih zamki, čak i za izrazito neomsku elektrodu. [169] Bolji kriterij omičnosti elektrode je usporedba maksimalno ostvarne struje, j_{max} , i stacionarne struje, j_{SCLC} , predviđene Mott-Gurneyevom relacijom, (5.5), na osnovi tranzijentne mobilnosti, dobivene iz očitnog vremena maksimuma i Many-Rakavijeve formule, (5.2). Slučaj $j_{max} \ll j_{SCLC}$ tada upućuje na neomičnost kontakta. Vidjeti ćemo uskoro da ni taj kriterij ne mora biti valjan ako su u materijalu prisutne zamke.

Bitno je primjetiti da relaksacija *nijedne* od dosad razmotrenih, idealiziranih, pretpostavki ne rezultira tranzijentnim odzivom koji trne na vremenskim razdobljima duljim od t_{DITS} , niti situacijom da je omjer maksimalne i konačne struje, $j_{max}/j(t \rightarrow \infty)$, veći nego u idealnom slučaju.



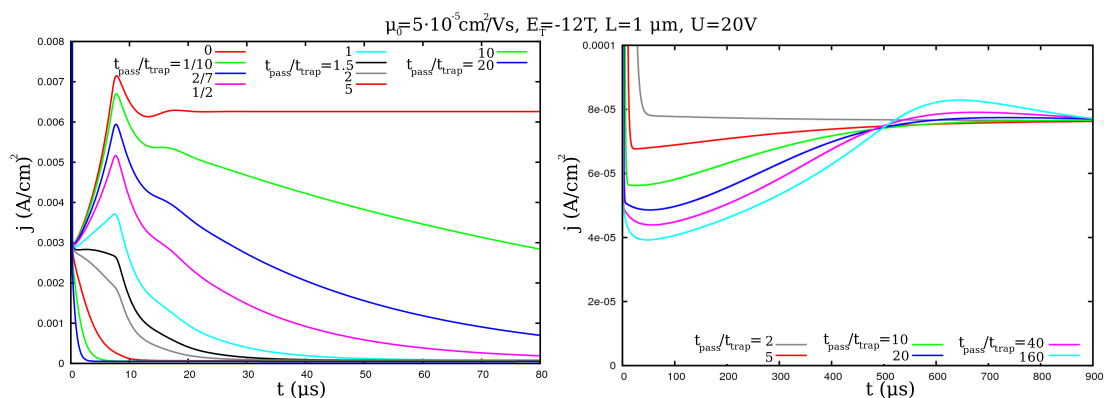
Slika 5.4: DITS tranzijenti u uređaju s neomskom, Richardson-Schotkyevom injekcijom, rezultati MOLED simulacija. Lijeva i desna slika pokazuju utjecaj varijacije parametara j_0 i F_0 u Richardson-Schotkyevoj formuli, $j_{inj} = j_0 \exp(\sqrt{F/F_0})$.

5.1.3 Dugovremena atenuacija u DITS tranzijentima

U istom radu u kojem su iznijeli analitički izračun idealnog strujnog tranzijenta, Many i Rakavy su također numerički istražili kakav je utjecaj zarobljavanja nosioca u zamkama na tranzijentni odziv. [37] Promatrali su pojednostavljeni model materijala, u kojem je prisutna velika količina istovrsnih zamki. Istovrsnost znači da sve zamke imaju isto vrijeme uhvata naboja τ . Model ne dozvoljava nosiocima bijeg iz zamki, tako da je dinamika jednosmjerna. Mnogobrojne zamke će s vremenom u potpunosti apsorbirati prostorni naboj, pa tranzijentna struja na većim vremenima atenuira sve dok ne iščezne.⁸ Lako je uvjeriti se kako će struja na vremenima znatno većim od t_{DITS} eksponencijalno trnuti s vremenom, $j \sim \exp(-t/\tau)$. Atenuacija će smanjiti iznos strujnog maksimuma, te, zbog različite evolucije profila prostornog naboja u uređaju, promijeniti i položaj maksimuma. Relativna promjena položaja je mala, tako da formula (5.2) sa zadovoljavajućom preciznošću određuje tranzijentnu mobilnost. No, vrlo kratka vremena uhvata, $\tau \lesssim t_{DITS}$, uzrokovati će potpuni gubitak strujnog maksimuma, pa se mobilnost tada ne može očitati iz tranzijentnog signala. Na slici 5.5 su pokazani rezultati sličnih simulacija, ali s dozvoljenim bijegom iz zamki, koje smo napravili u MOLED-u.

Atenuacija na dugim vremenskim skalama uočena je već u prvim radovima koji su koristili DITS metodu za određivanje transportnih svojstava. [163, 170–172]

⁸Jednom kad je uspostavljena stacionarna prostorna raspodjela naboja u uređaju, elektroda će injektirati onoliko naboja u jedinici vremena, koliko izlazi na suprotnoj elektrodi. Stoga, 'imobiliziramo' li stacionarnu raspodjelu prostornog naboja, struja prestaje teći.



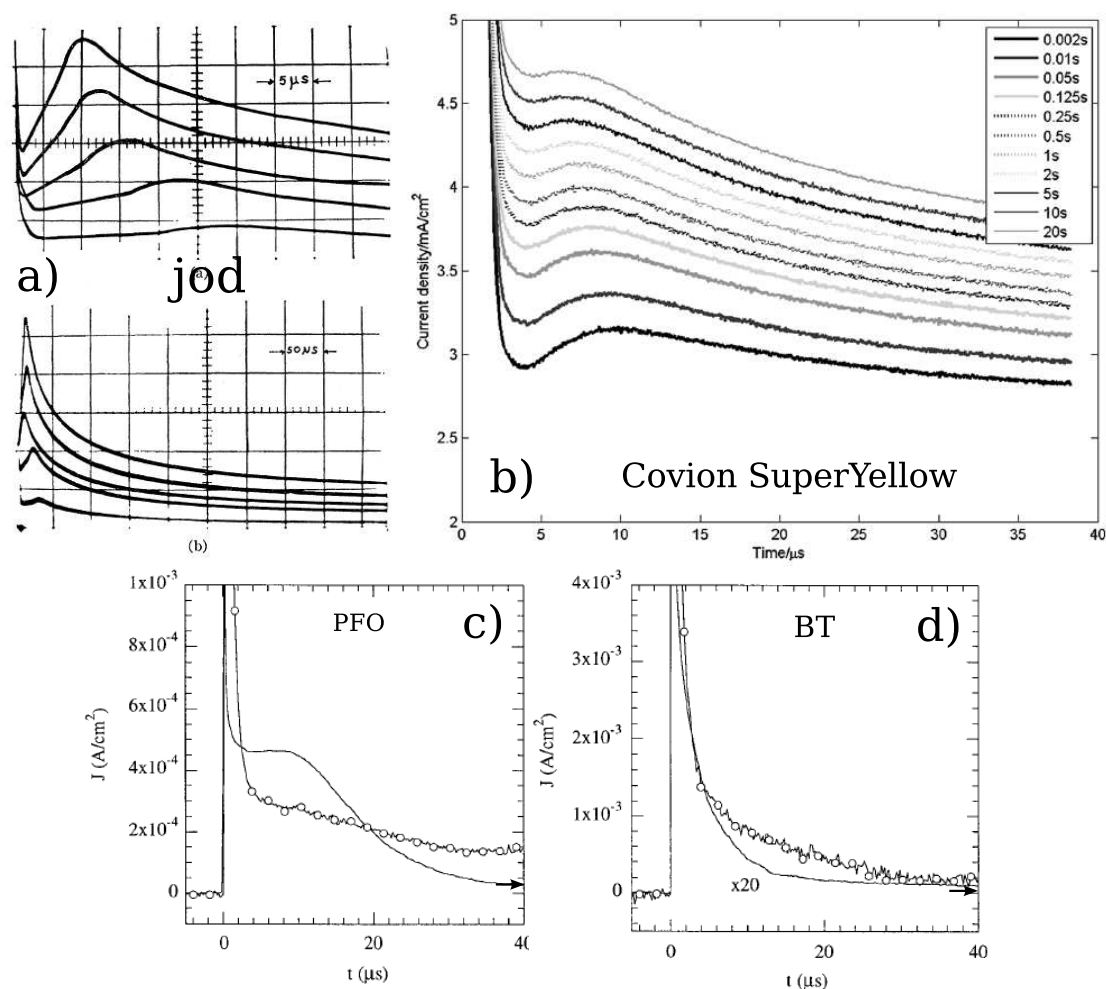
Slika 5.5: Rezultati MOLED simulacija za film s istovrsnim zamkama. Različiti tranzijenti odgovaraju različitim vremenima uhvata. Lijeva slika u suštini replicira rezultate Manija i Rakavija. [37] No, kako simulacija dozvoljava i bijeg iz zamki, desna slika pokazuje da će se, u slučaju vremena proleta većih od vremena *bijega* iz zamki, ponovo uspostaviti neatenuirajuće tranzijentno ponašanje.

Mjerenja na kristalnim filmovima joda pokazala su eksponencijalnu atenuaciju struje s jednim [172] ili dva [171] karakteristična vremena uhvata (slika 5.6 (a)). Eksponencijalna atenuacija viđena je i u amorfnoj slitini $\text{Si}_{12}\text{Te}_{48}\text{As}_{30}\text{Ge}_{10}$. [163] Ponašanje struje se može objasniti jednostavnim modelom uhvata i bijega, s jednim, dubokim, nivoom-zamkom. Koncentracija takvih zamki, i njihova dubina, u odnosu na ostala stanja, određivati će konačni iznos struje. Sama dubina zamki se može odrediti iz memorijskog učinka: iznos tranzijentne struje, a i položaj maksimuma, ovisi o vremenskom razmaku između sukcesivnih pravokutnih naponskih pulseva.⁹ [163, 172] Razlog je u konačno dugom vremenu potrebnom za potpuno pražnjenje uređaja, zbog čega, ako su razmaci između pulseva prekratki, dio naboja ostaje zatočen u zamkama u filmu. Iz ovisnosti maksimalne tranzijentne struje o razmaku između pulseva, može se odrediti karakteristično vrijeme bijega, a omjer vremena uhvata i bijega otkriva dubinu zamki.

Atenuacija na vremenima duljim od vremena proleta se vidi i na mnogim tranzijentima snimljenim u amorfim polimernim filmovima. No, u organicima dosad nije rađena analiza atenuacijskog ponašanja, usporediva s navedenim analizama rađenim na anorganskim filmovima. Tek jedan rad, na registriranom ‘Covion SuperYellow’ polimeru, gleda memorijske učinke (slika 5.6 (b)), ali sa ciljem utvrđivanja preciznosti metode za mjerenje mobilnosti, pa ne bilježe konačne vrijednosti struje niti njen profil na većim vremenskim skalama. [173] Ipak, iz radova koji pokazuju i stacionarne strujno-naponske karakteristike filmova, može

⁹U praksi se proces DITS mjerenja sastoji u uprosječivanju više tranzijentnih signala snimanih tokom primjene sukcesivnih pravokutnih naponskih pulseva.

POGLAVLJE 5. VREMENSKI ODZIV I DUBOKA STANJA



Slika 5.6: Atenuirajući DITS tranzijenti u različitim sistemima. (a): Tranzijenti u kristalnim filmovima joda za više napona; tranzijenti su pokazani na dvije vremenske skale. [171] (b): Varijacija tranzijentnog odziva u polimernom filmu u ovisnosti o vremenu pražnjenja uređaja između sukcesivnih naponskih pulseva. [173] (c) i (d): DITS (linije s krugovima) i TOF (linije bez krugova) tranzijenti u PFO i BT filmovima. [88] DITS pokazuje potpuni gubitak tranzijentnog maksimuma. Strelica na desnoj ordinatnoj osi pokazuje konačnu vrijednost struje očitane iz I-V karakteristika.

se ustvrditi koliko je izražena strujna atenuacija, tj. koliki je omjer maksimalne i konačne struje. Poplavskyy i suradnici proveli su DITS mjerenja u ‘LUMATION Green 1300 Series’ polimeru,¹⁰ te su uz mobilnosti nosioca odredili i učinkovitost (omičnost) elektrode, iz omjera maksimalne struje i struje procjenjene Mott-Gurneyevom formulom, na način opisan na strani 161. [169] Također su bilježili i konačnu vrijednost struje, koja je od 3 do 100 puta manja od tranzijentnog

¹⁰Baziranom na miješanju PFO i F8 monomera.

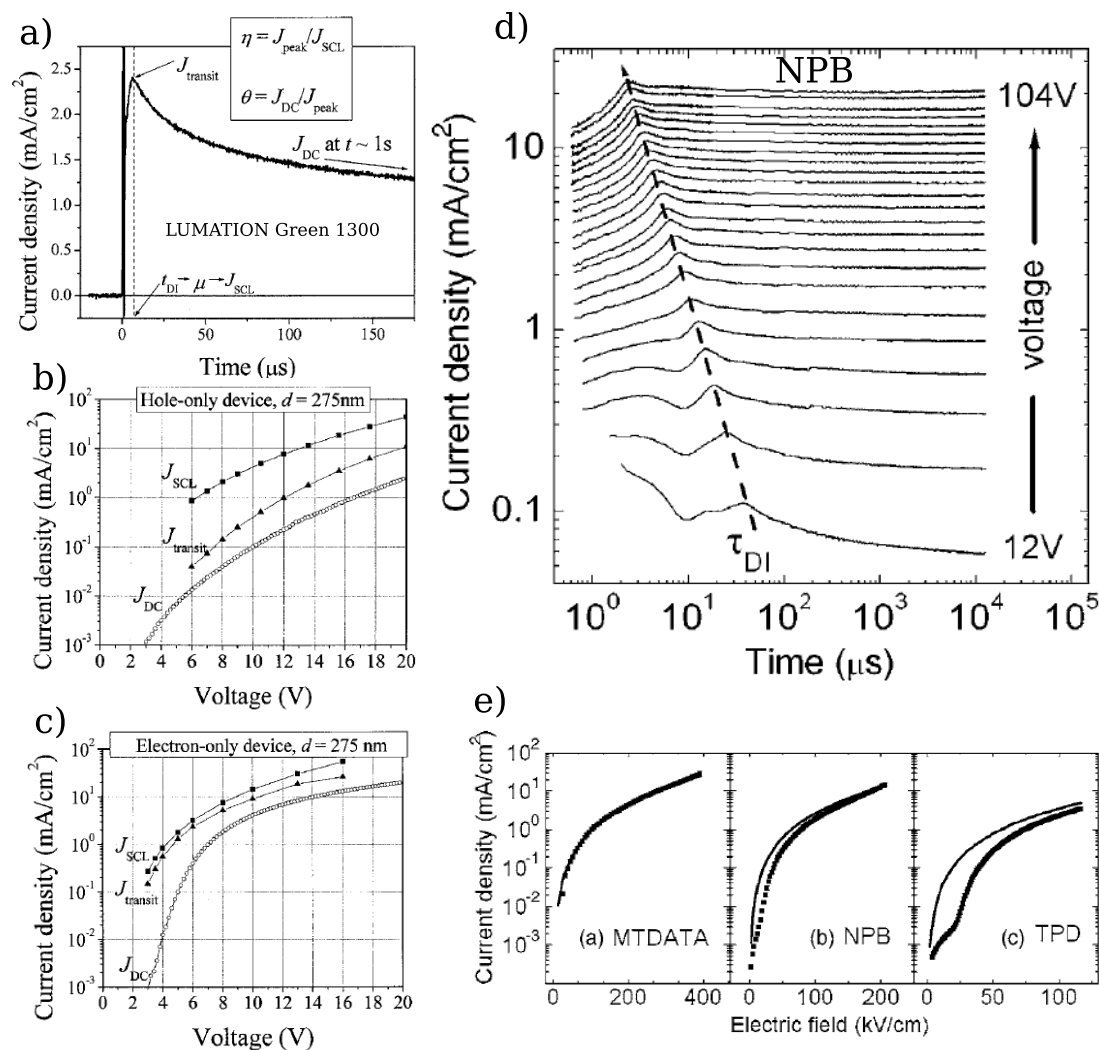
maksimuma, ovisno o primjenjenom naponu (slika 5.7 (a)-(c)).¹¹ [169] Atenuacija koja ovisi o primjenjenom naponu vidi se i u NPB i TPD filmovima, u kojima je, na osnovi tranzijentne mobilnosti predviđena vrijednost SCLC struje red i dva veličine veća od postignute konačne vrijednosti (slika 5.7 (d) i (e)). [174] Campbell i suradnici pokazuju DITS tranzijente na PFO i BT filmovima u kojima se ne raspoznaje tranzijentni maksimum, već je vidljiva jedino atenuacija. Usporedba s konačnim vrijednostima struje pokazuje pad od red (PFO) i dva (BT) veličine (slika 5.6 (c) i (d)).¹² [88] U pravilu se, kada tranzijentna mobilnost precjenjuje konačnu struju, *vrijednosti* mobilnosti dobivene različitim tranzijentnim metodama (uglavnom, TOF i DITS) poklapaju, [175, 176] no u nekim slučajevima dolazi do odstupanja na malim poljima. [19, 174]

Nedostatak interesa za svojstva dugovremene atenuacije u DITS tranzijentima na organskim filmovima, te čak i neupućenost u interpretaciju te pojave, [88] posljedica su vjerojatno nepoznavanja ranih radova koji su atenuaciju proučavali u anorganskim sistemima.¹³ [163, 171, 172] Također, modeli koji opisuju transport u organskim poluvodičima (GDM, CDM, itd.) se značajno razlikuju od transportnih modela u anorganskim materijalima. U organskom materijalu je *svako* elektronsko stanje lokalizirano, dakle, ‘zamka’. Zamke koje uzrokuju atenuaciju DITS tranzijenata u organicima moraju biti ona lokalizirana stanja koja su energijski vrlo duboka u odnosu na svoju okolinu ili prosjek. Radi se o stanjima u repu raspodjele, za kojeg različiti modeli i eksperimentalne analize predviđaju ili gausijanski profil, $g(E) \sim \exp(-E^2/2\sigma_E^2)$, ili eksponencijalni, $g(E) \sim \exp(E/E_T)$ (vidi odjeljak 1.2.2).

¹¹Atenuacija je izraženija za manje napone.

¹²Campbell i suradnici neuvjerljivo povezuju nestanak tranzijentnog maksimuma s neomičnošću elektrode, te unatoč dugovremenoj atenuaciji struje, koju oni “ne mogu objasniti”, tvrde da je u materijalima ostvaren “*trap-free*” transport. [88]

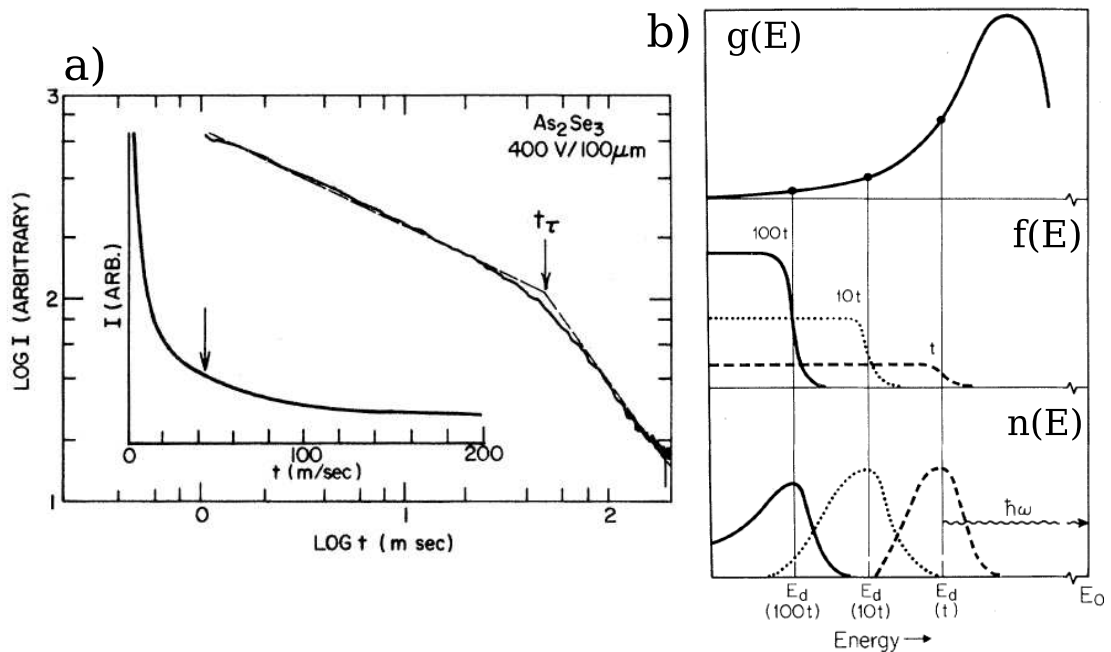
¹³Navedeni radovi pojavljivali su se šezdesetih i sedamdesetih godina dvadesetog stoljeća, dok je interes za organske poluvodiče procvjetao u devedesetima.



Slika 5.7: Promjena atenuacije s primjenjenim naponom. (a)-(c): DITS na LUMATION Green 1300 polimeru pokazuje atenuaciju u obliku tranzijentnog signala (a) i u konačnim vrijednostima struje (b) i (c). [169] J_{DC} je zabilježena konačna struja, a $J_{transit}$ maksimalna tranzijentna vrijednost. (d) i (e): Rezultati na MTDATA, NPB i TPD filmovima. [174] (d): Evolucija tranzijentnog profila s promjenom napona. (e): Mjerene I-V karakteristike (točke) te karakteristike predviđene formulom (5.5) na osnovi tranzijentne mobilnosti (elektroda, PEDOT:PSS, je ocijenjena kao zadovoljavajuće omska).

5.1.4 Potencijska atenuacija u TOF tranzijentima

Atenuacijsko ponašanje preko većih vremenskih razdoblja detaljnije je istraživano za tranzijent fotoinducirane struje (TOF) u amorfnim filmovima. U a -As₂Se₃ [41, 156, 177] i TNF-PVK filmovima [41] opažena je karakteristična *potencijska* atenuacija struje, $j \sim t^{-(1+\alpha)}$, preko više vremenskih skala. Objašnjenje



Slika 5.8: (a): TOF signal na $a\text{-As}_2\text{Se}_3$ filmu. [41] (b): Skica evolucije raspodjele naboja po energijama, $n(E)$, i zaposjednutosti stanja, $f(E)$, u modelu Orensteina i Kastnera. [156]

ovog ponašanja biti će važno za razumijevanje rezultata naših simulacija DITS tranzijentnog odziva.

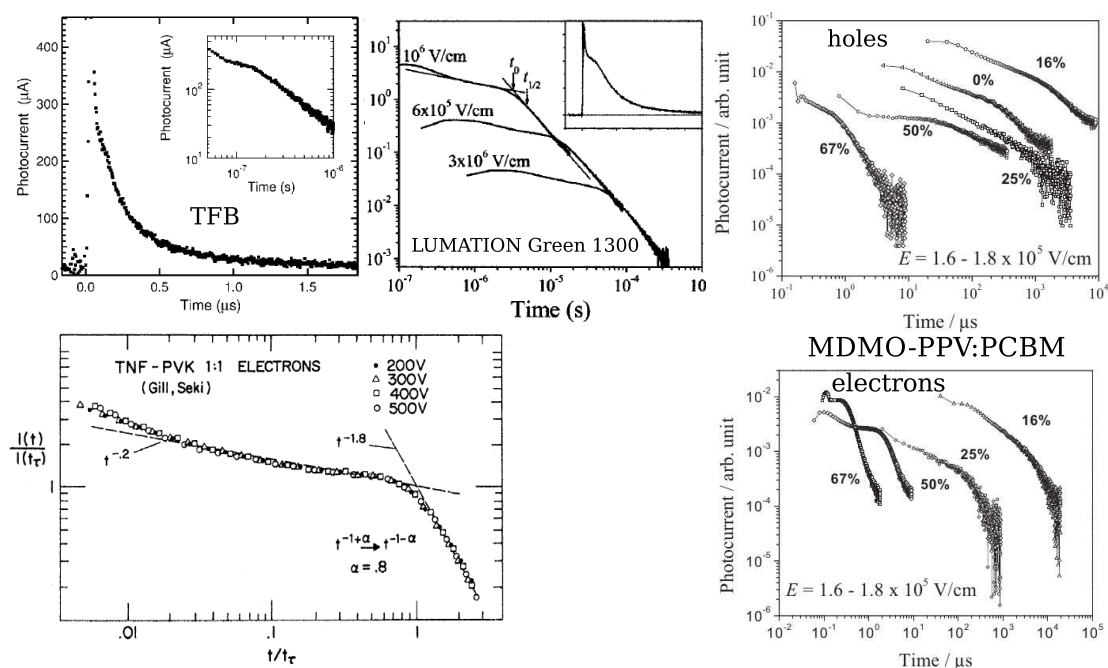
Scher i Montroll su objasnili vremenski profil, tzv. anomalno disperzivnog TOF odziva, u tim filmovima, kao posljedicu skočnog transporta u kojem je raspodjela vremena čekanja između pojedinih skokova 'široka'. [41] Konkretnije, u sustavu u kojem jedna vjerojatnost skoka, P_0 , dominira vodljivošću,¹⁴ raspodjela vremena čekanja odgovara Poissonovoj raspodjeli rijetkih događaja, $\psi(t) \sim \exp(-P_0 t)$. U slučaju pak raspodjele 'dugog repa', $\psi(t) \sim t^{-(1+\alpha)}$ s $0 < \alpha < 1$, TOF tranzijent će imati karakteristični profil s različitom potencijalnom atenuacijom na malim i na velikim vremenskim skalama. Na malim vremenima struja će atenuirati kao $j \sim t^{-(1-\alpha)}$, a na velikim, većim od vremena proleta, kao $j \sim t^{-(1+\alpha)}$. Upravo takva promjena atenuacijskog eksponenta vidi se u $a\text{-As}_2\text{Se}_3$ tranzijentima (slika 5.8 (a)), [41] no također i u TOF mjerenjima na mnogim organskim filmovima, npr. TNF-PVK, [41] PFO, [17, 176] TFB, [17] MDMO-PPV [178] i LUMINATION Green 1300 (slika 5.9).¹⁵ [169]

Scher i Montroll dolaze do svog rezultata složenim i dugim računom, [41] no

¹⁴Uglavnom vjerojatnost skoka iz dubokih zamki.

¹⁵U tranzijentima na polimerima se vidi jasna promjena nagiba, odnosno, eksponenta. Da li se eksponenti na malim i velikim vremenima mogu izraziti kao $-(1 \pm \alpha)$ nije provjeravano.

POGLAVLJE 5. VREMENSKI ODZIV I DUBOKA STANJA



Slika 5.9: TOF tranzijenti u filmovima organskih polimera: TFB, [17] 'LUMATION Green' (PFO/F8 derivat), [169] TNF-PVK, [41] i mješavine MDMO-PPV:PCBM (tranzijenti prikazani za više različitih koncentracija PCBM-a). [178]

Orenstein i Kastner su atenuaciju uspjeli objasniti pomoću mnogo jednostavnijeg modela uhvata i bijega.¹⁶ [156] Oni dijele elektronska stanja na *slobodna* (koja vode struju), uniformne energije $E = 0$ i gustoće $g(0)$, te stanja-*zamke* čija je raspodjela, po energijama $E < 0$, dana s $g(E)$. Nakon svjetlosnog pobuđenja, sva će stanja biti podjednako vjerojatno popunjena, no s vremenom će se naboji oslobađati iz plićih zamki, te bivati pokupljeni na izlaznoj elektrodi. Ako uzmemo da vjerojatnost uhvata u pojedinu zamku ne ovisi o njenoj energiji, već imamo jedinstvenu vrijednost P_0 , vjerojatnost bijega iz zamke u jedinici vremena biti će $P_0 e^{E/T}$, a karakteristično vrijeme bijega $\tau(E) = P_0^{-1} e^{-E/T}$. Nevoj vremenskoj skali t možemo onda pridjeliti karakterističnu dubinu, $E(t) = -T \ln(P_0 t)$: stanja plića od $E(t)$ biti će termalizirana s vodljivim stanjima, $E = 0$, dok će elektroni na dubinama većim od $E(t)$ biti, na toj vremenskoj skali, 'zamrznuti' i njihova se koncentracija neće znatno mijenjati.¹⁷ Tranzijentna struja proporcionalna je koncentraciji slobodnih elektrona, a ona je pak utvrđena termalizacijom sa stanjima

¹⁶Model Orensteina i Kastnera zadovoljava pretpostavke općenitijeg modela Schera i Montrolla.

¹⁷Zanemarimo li potpuno mogućnost bijega, zaposjednutost dubokih stanja se treba povećavati uslijed uhvata elektrona koji su pobjegli iz plićih zamki. Pretpostavlja se da je ova promjena mala.

energije $E(t)$,

$$j(t) \propto n_f(t) \propto \frac{g(0)}{g(E(t))} \exp\left(\frac{E}{T}\right). \quad (5.6)$$

Za eksponencijalnu raspodjelu zamki po energijama, $g(E) \sim \exp(E/E_T)$, dobija se potencijska atenuacija fotostruje:

$$j(t) \sim (P_0 t)^{1 - \frac{T}{E_T}}. \quad (5.7)$$

Model Orensteina i Kastnera predviđa temperaturno ponašanje atenuacijskog eksponenta, koje su oni potvrdili u eksperimentalnim testovima na $a\text{-As}_2\text{Se}_3$ filmu.¹⁸ [156]

Možemo si postaviti pitanje: ne predstavlja li potencijska atenuacija TOF signala u organskim polimernim filmovima dokaz o eksponencijalnoj distribuciji lokaliziranih stanja? Postoje ipak bitne razlike između pretpostavki jednostavnog modela Orensteina i Kastnera i poznatih činjenica o transportu u organskim amorfnim materijalima: u organicima nema ‘slobodnih’ elektrona, stoga nema ni jasne podjele između ‘vodljivih stanja’ i ‘zamki’. Scher i Montroll pak pokazuju da je za potencijsku atenuaciju dovoljno zadovoljiti mnogo općenitiji uvjet - da je raspodjela vremena među skokovima dovoljno široka. [41] Ova raspodjela je odraz raspodjele razlika energija često posjećenih stanja. Nema jasnog razloga zašto normalna raspodjela stanja po energijama, s dovoljno velikom varijancom σ_E , ne bi proizvela široku raspodjelu vremena skokova. Monte-Carlo simulacija TOF odziva unutar GDM modela pokazala je sličnu potencijsku atenuaciju tranzijentne struje na dugim vremenskim skalama. [179] TOF metoda stoga ne može jednoznačno prepoznati raspodjelu stanja po energijama u organskim poluvodičima.

5.2 Doprinis

Spomenuli smo prethodno manjak dosadašnjeg istraživanja svojstava i pozadine dugovremene atenuacije u polimernim filmovima. Isto tako, zamjetna je raširena uvjerenost u ispravnost Many-Rakavijeve formule za određivanje mobilnosti, (5.2), u organskim materijalima, bazirana na analizi Goldija. [165] Ta analiza zasniva se na ‘efektivnim’ jednodimenzionalnim simulacijama tranzijentnog ponašanja, s *ad hoc* postavljenim pretpostavkama o ovisnosti mobilnosti i difuzije o

¹⁸Ponašanje tranzijentne fotostruje na jakim poljima testirano je Monte-Carlo simulacijom [154] koja je sugerirala potrebu zamjene temperature T u eksponentu s efektivnom vrijednošću (vidi poglavlje 4, str. 108).

polju.¹⁹ Ovisnost transportnih parametara u stacionarnom homogenom toku ne mora dobro reproducirati vremenski ovisan tok u nehomogenim uvjetima: koncentracija nosioca i polje će varirati s vremenom i s dubinom u filmu.²⁰ Nije istraženo kakav tranzijentni odziv u neuređenom filmu predviđa model transporta skokovima u dipolnom neredu, koji inače uspješno reproducira Pool-Frenkelovu ovisnost mobilnosti u stacionarnom toku. Za takvo istraživanje potrebno je, cijelom dubinom filma, rekreirati elektronski transport na ‘mikroskopskoj razini’ - kroz skokove u energijski neuređenoj trodimenzionalnoj rešetci. Upravo smo to ovdje napravili. Zanima nas utjecaj energijskog nereda na tranzijentni odziv: na zatočivanje nosioca i na uporabljivost Many-Rakavijevijeve formule za predviđanje mobilnosti. Vidjeti ćemo kakav tranzijentni odgovor u DITS eksperimentu proizvodi dipolni nered, s normalnom raspodjelom stanja po energijama, kao i kakav tranzijentni odziv se dobija ako je rep raspodjele eksponencijalnog profila.

5.2.1 Model

U svrhu ovog istraživanja izrađen je ‘VREVUR’, program za trodimenzionalnu vremenski ovisnu simulaciju uređaja. Program evoluirao koncentracije nosioca, na čvorištima unutar filma, u skladu s vremenski ovisnom glavnom jednačkom. Detalji funkcioniranja programa opisani su u dijelu 2.2.3 poglavlja 2, te u dodatku D. Kako je fokus na transportu, odnosno na utjecaju koji na transport ima energijski nered u filmu, u simulaciji idealiziramo ostale utjecaje pokrivena u dijelu 5.1.2. Tako u vanjskom krugu nemamo otpora, a injektivna elektroda nam je potpuno omska.²¹ Elektrostatska interakcija među nabojima se nužno tretira u okvirima aproksimacije srednjeg polja: na većim prostornim skalama očitovati će se u promjeni električnog polja s dubinom u filmu, dok će na manjim skalama interakcija biti pokrivena nelinearnim članovima u glavnoj jednačbi, koji predstavljaju istomjesno odbijanje. Uključivanjem ovih nelinearnih članova osiguravamo konačan kapacitet dubokih stanja-zamki.

Organski film u simulaciji predstavljen je rešetkom od $400 \times 40 \times 40$ čvorišta, s konstantom rešetke $a = 0.625$ nm. Debljina filma, $L = 400a = 250$ nm, odgovara debljinama organskih filmova na kojima se vrši mjerenje mobilnosti DITS metodom. [169, 173, 176] Širina rešetke od 40 čvorišta je dovoljna da se,

¹⁹Takve jednodimenzionalne simulacije su u biti ekvivalentne MOLED-u.

²⁰U stacionarnom SCLC režimu, bez difuzije i s mobilnošću koja ne ovisi o polju, gustoća naboja opada s $x^{-1/2}$, a polje jača s $x^{1/2}$, gdje je x dubina u filmu. Pretpostavimo li Pool-Frenkelovu ovisnost mobilnosti, promjena će biti još strmija.

²¹Elektroda injektira sav ‘višak’ naboja u prvi monosloj simulirane organske rešetke (vidi opis na str. 219).

s periodičkim rubnim uvjetima, izbjegnemo učinci konačne veličine sistema, jer su nehomogenosti u strujnom toku (strujni filament) znatno manjih dimenzija (vidi poglavlje 4, str. 138). Ukupan broj čvorišta od 640000 je dovoljan da osigura dobar uzorak dubokih stanja u energijskom neredu: kod normalne raspodjele stanja po energijama biti će, u prosjeku, oko 860 čvorišta s energijom ispod $-3\sigma_E$, i njih oko 20 s energijom ispod $-4\sigma_E$, uzevši da nam je prosjek energija $\langle E \rangle = 0$. Nabojima je dopušteno skakanje među prvim susjedima na rešetki (NNH). Za vjerojatnost preskoka korištena je formula za skokove dijabatskih malih polarona, jednadžba (1.8). Vrijednosti parametara u izrazu za vjerojatnost preskoka su $J = 0.1$ eV i $E_b = 0.3$ eV. Lokalizacijska duljina elektrona je $\lambda = 0.2$ nm.²² Navedene vrijednosti su u području sugeriranih vrijednosti za polaroni transport u dipolnom neredu. [11] Temperatura je sobna, $T = 295$ K.

Kod simulacije tranzijentnog odziva pri uključivanju napona (DITS), vrijednosti *tranzijentne* mobilnosti očitavamo iz strujnih maksimuma, uz pomoć Many-Rakavijeve formule. Tu vrijednost, u skladu s uobičajenom praksom, pridružujemo srednjoj jakosti polja u uređaju, $F_{av} = U/L$, gdje je U primjenjeni napon. Odgovarajuća *stacionarna* mobilnost, na polju $F = F_{av}$, određena je simulacijom stacionarnog toka unutar iste realizacije nereda, ali s periodičkim rubnim uvjetima u sva tri smjera. Postupak je ekvivalentan metodi kojom je tražena mobilnost u poglavlju 4. U sistemu je tada prisutno homogeno polje, F_{av} , a elektrostatski učinci prostorne raspodjele nosioca na polje u rešetki su isključeni. Srednja koncentracija nosioca u rešetki se, u postupku određivanja stacionarne mobilnosti, postavlja jednakom srednjoj gustoći prostornog naboja injektiranog pri odgovarajućoj simulaciji DITS tranzijentnog ponašanja.

Dipolni nered generiran je na način opisan u dodatku E. Zbog zahtjevnosti simulacije korištena je jedna realizacija nereda,²³ no veličina rešetke osigurava njegovu reprezentativnost. Prošireni, eksponencijalni, rep raspodjele stanja svoren je izmjenom ovog dipolnog nereda, na način opisan u dodatku E. Rep je karakteriziran s dva parametra, energijom praga ispod koje rep ‘počinje’, E_c , i karakterističnom energijom eksponencijalne raspodjele, E_T .²⁴ Parametar E_T će određivati ‘širinu’ repa, tj. srednju dubinu zamki. Odnos energije praga, E_c , i jakosti inici-

²²U NNH režimu, λ mijenja samo univerzalni prefaktor, koji određuje brzinu transportnog procesa.

²³Jedna realizacija *dipolnog* nereda. Provedene su i simulacije tranzijentnog odziva u ‘glačanom’ neredu, s identičnim rezultatima što se tiče zatočivanja nosioca (slika 5.11, dolje).

²⁴Početak repa se razmazuje (vidi dodatak E) tako da je prisutno područje energija $E_c \pm \frac{T}{2}$ u kojem raspodjela prelazi iz normalne u eksponencijalnu.

jalnog dipolnog nereda, σ_E , određivati će relativnu koncentraciju stanja u repu,²⁵

$$N_T = \frac{1}{2} \left(1 + \operatorname{erf} \left(\frac{E_c}{\sqrt{2}\sigma_E} \right) \right). \quad (5.8)$$

Bez odgovarajuće teorije za porijeklo raspodjele s eksponencijalnim repom u organskim poluvodičima, ne možemo pridružiti ovim parametrima neke, teorijom opravdane, vrijednosti. Držeći se jednostavnosti, širinu ‘repa’ ćemo generalno izjednačavati sa širinom ‘trbuha’, $E_T = \sigma_E$. Ovakav izbor je u suglasju s vrijednostima nađenim Kelvinovom probom u α -NPD (vidi odjeljak 1.2.2). [90] Energiju praga, E_c , odnosno koncentraciju ‘zamki’, N_T , ćemo mijenjati u potrazi za interesantnim režimom.²⁶

5.2.2 Strogo dipolni nered²⁸

Na slici 5.10, gore, prikazani su strujni tranzijenti u materijalu sa srednje jakim dipolnim neredom, $\sigma_E = 3T$. Zajednička odlika tranzijenata, neovisna o jačini primjenjenog polja, $F_{av} = U/L$, jest *odsustvo* značajne atenuacije *nakon* dostizanja tranzijentog maksimuma. Slabljenjem polja, kontrast maksimuma - njegovo isticanje u odnosu na konačni iznos struje, kao i u odnosu na, prethodeći mu, tranzijentni minimum - se također smanjuje. Atenuacija na malim vremenskim skalama je posljedica normalne difuzije (detaljnije u nastavku). Slika 5.11, gore, pokazuje tranzijentni odziv za različite jačine dipolnog nereda, σ_E , pri slabom polju.²⁹ Vidimo da se ne pojavljuje značajna atenuacija struje nakon postizanja maksimuma, bez obzira na jačinu energijskog nereda. Kod dovoljno jakog nereda tranzijentni maksimum može posve iščeznuti na slabim poljima, zasjenjen ‘difuzijskim’ odzivom, no, *pojavi* li se tranzijentni maksimum, to će se dogoditi *nakon* strujne atenuacije. Ovo svojstvo nije isključiva odlika dipolnog nereda, u kojem imamo dugodosežne prostorne korelacije među energijama čvorišta: slika 5.11, dolje, pokazuje da strujni tranzijenti imaju iste odlike i u filmovima u kojima je

²⁵Okvirno možemo reći: koncentraciju zamki.

²⁶U referenci [90] (vidi uvodno poglavlje, str. 32) navode koncentraciju stanja u repu od $\sim 3 \cdot 10^{-6}$, što odgovara pragu $E_c \approx -4.5\sigma_E$, no za ispravan tretman tako niskih koncentracija potrebna nam je mnogo veća rešetka. Referenca [91] sugerira mnogo veću koncentraciju repnih stanja: $\sim 10^{-3}$, što odgovara pragu $E_c \approx -3\sigma_E$. Ova koncentracija je u rasponu vrijednosti koje testiramo.

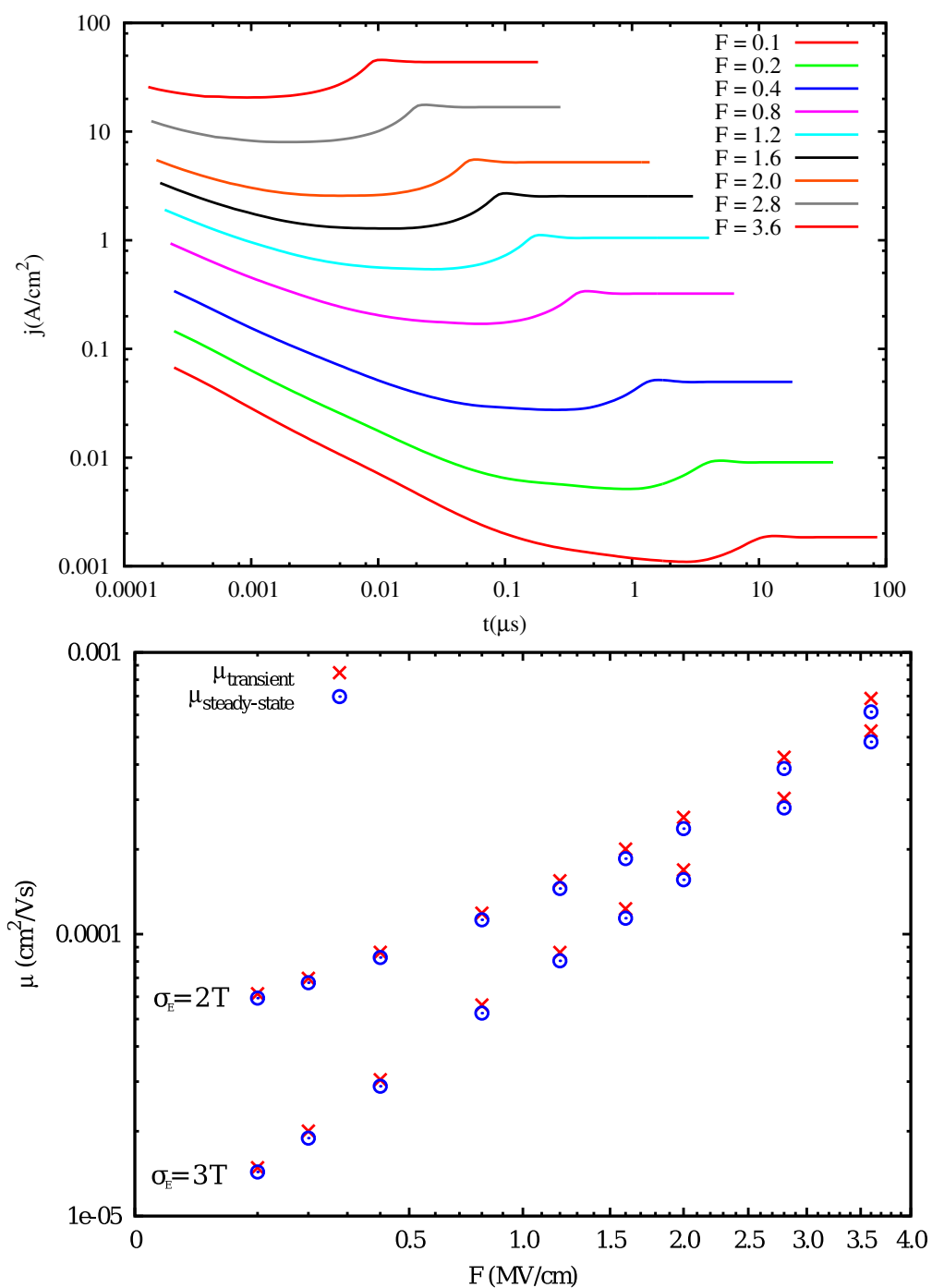
²⁸Pod *strogo* dipolnim neredom, ili pak neredom *strogo* normalne raspodjele, podrazumijevamo realizaciju energijskog nereda kojoj nismo izmijenili raspodjelu dubokih stanja na način opisan u dijelu 5.2.1. U suprotnom, govoriti ćemo o neredu sa širokim, ili eksponencijalnim, ‘repom’.

²⁹Polje od 0.1MV/cm odgovara naponu od 2.5V na filmu debljine 250nm.

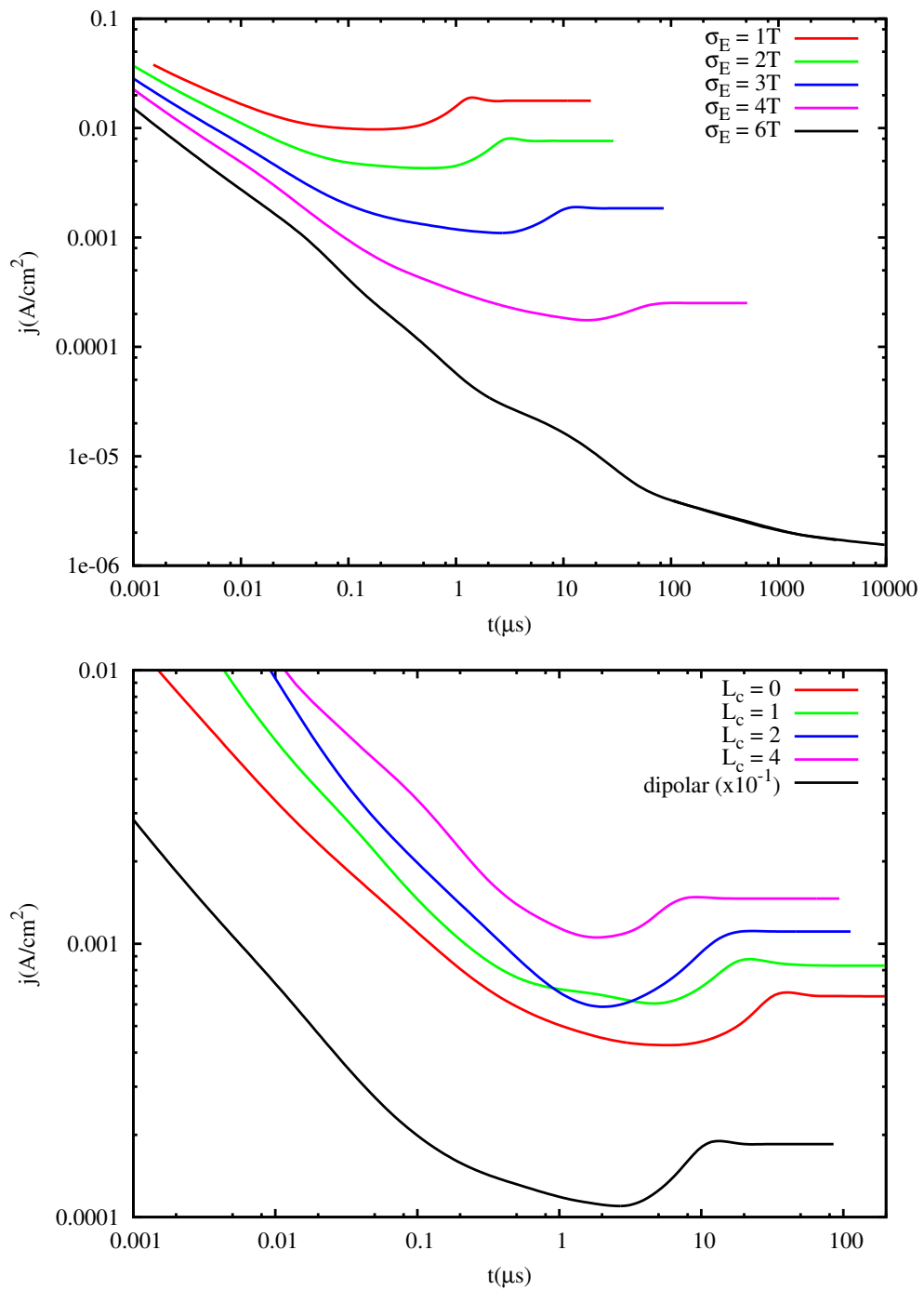
energijski nered normalne raspodjele prostorno nekoreliran, ili ograničenog dosega korelacija formiranih ‘glačanjem’ (vidi dodatak E). Ovakvo ponašanje je u jasnoj suprotnosti sa zabilježenim tranzijentnim odzivom u polimernim filmovima (slike 5.6 i 5.7). Stoga možemo odmah zaključiti da zamijećena atenuacija *ne može biti* posljedica uhvata u dubokim stanjima normalne raspodjele. Drugim riječima: raspodjela stanja po energijama u pojedinim organskim polimerima *nije* ‘strogi’ gausijan. Kada god vidimo DITS odziv s dugovremenom atenuacijom, možemo izvući ovaj zaključak o raspodjeli elektronskih ili šupljinskih stanja po energijama u danom materijalu.

Prije nastavka diskusije, pojasnimo atenuaciju struje na malim vremenskim skalama, dobro vidljivu na $\log j - \log t$ prikazu, koja je osobito izražena za slaba primjenjena polja. Radi se o difuzijskoj komponenti struje, odsutnoj u analitičkom računu Manija i Rakavija, čija se atenuacija može vidjeti i u linearnom $j - t$ grafu na slici 5.3 i 5.15. Njen uzrok je idealizirana, savršeno omska, injekcija s elektrode, koja u materijal ‘naglo’ ubacuje frontu putujućeg naboja s dubinskim profilom funkcije koraka (vidi slike 5.1 (a) i (b)). Tokom tranzijentne evolucije, visina fronte se smanjuje dok se ona pomjera kroz film, a distribucija naboja po dubini otprilike poprima svoj konačni profil. Difuzija će izgladiti pravokutni profil fronte, a dominantni doprinos difuzijskoj struji dolaziti će upravo od koncentracijskog gradijenta na samoj fronti. Dozvolimo li si *vrlo grube* aproksimacije, i uzmemo da se fronta pomjera kroz film stalnom brzinom, a njena visina danom trenutku odgovara konačnoj, stacionarnoj gustoći naboja na toj dubini (otprilike $\sim x^{-1/2}$), te zanemarimo li izgladivanje fronte s vremenom, dobijamo difuzijsku struju proporcionalnu visini fronte, $j_{diff} \propto x^{-1/2}(t) \propto t^{-1/2}$. Nagib tranzijenata na $\log j - \log t$ prikazima na, malim vremenima, varira između -0.4 i -0.8 , što predstavlja dosta dobro slaganje s obzirom na grubost pretpostavki. Primamljivo je interpretirati tu atenuaciju struje na malim vremenima kao posljedicu zatočivanja naboja u dubokim stanjima. Do tog procesa u jednoj mjeri sigurno dolazi, a određena varijacija nagiba tranzijenata, na malim vremenskim skalama, s jačinom nereda (slika 5.11, gore) i polja (slika 5.10, gore) može biti odraz toga, no ‘difuzijska’ atenuacija je jasno vidljiva i kod vrlo slabog nereda, pa i u njegovom potpunom odsustvu (slika 5.11, gore). Stoga možemo zaključiti da je primarno u pitanju ‘normalni’ difuzijski proces, u kojem energijski nered i relaksacija nosioca u dublja stanja igraju sporednu ulogu. Napomenimo da je proces vidljiv u tranzijentima zbog idealizacije vanjskih utjecaja - zbog omičnosti injektivne elektrode i zbog odsustva otpora u vanjskom krugu. U realnijim okolnostima, difuzijska

POGLAVLJE 5. VREMENSKI ODZIV I DUBOKA STANJA



Slika 5.10: Gore: DITS tranzijenti za različite jakosti polja, $F_{av} = U/L$, izražene u MV/cm, u filmu sa strogo dipolnim neredom s varijancom $\sigma_E = 3T$. Dolje: Pool-Frenkelov prikaz tranzijentne i stacionarne mobilnosti u filmovima sa strogo dipolnim neredom varijance $\sigma_E = 2T$ i $\sigma_E = 3T$.



Slika 5.11: Tranzijentni odziv na slabom polju, $F_{av} = 0.1 \text{ MV}/\text{cm}$. Gore: tranzijenti u strogo dipolnom neredu razliĉitih varijanci σ_E . Dolje: Tranzijenti u dipolnom neredu, i u ‘glaĉanim’ neredima konaĉne korelacijske duljine L_c . Jaĉina nereda je, u svim sluĉajevima, $\sigma_E = 3T$. Dipolni tranzijent je pomaknut nadolje za faktor 10 radi boljeg razluĉivanja.

atenuacija biti će izmjenjena ili zasjenjena drugim utjecajima. Izuzetak je moguće na malim poljima - vidi raspravu o difuziji u dijelu 5.1.2.

Iz tranzijenata s vidljivim strujnim maksimumima možemo očitati *tranzijentnu* mobilnost nosioca, pomoću Many-Rakavijeve formule (5.2), i usporediti je sa *stacionarnom* mobilnošću u neograničenom sistemu (vidi str. 171). Slika 5.10, dolje, daje Pool-Frenkelov prikaz ovisnosti mjerenih mobilnosti o polju, u slučaju slabijeg, $\sigma_E = 2T$, i umjereno jakog, $\sigma_E = 3T$, dipolnog nereda. Vidimo da se tranzijentna i stacionarna mobilnost praktički poklapaju. Određeno odstupanje, vidljivo na ekstremno jakim poljima, posljedica je varijacije mobilnosti s poljem. Kod jačeg nereda, $\sigma_E = 3T$, Pool-Frenkelova ovisnost mobilnosti o polju prisutna je u cijelom rasponu polja. Ova odlika transporta u jačem dipolnom neredu raspravljena je u uvodu, u dijelu 1.2.2. Dobro poklapanje tranzijentne i stacionarne mobilnosti pokazuje ispravnost korištenja Many-Rakavijeveg izraza za određivanje mobilnosti u filmovima u kojima ne dolazi do karakteristične strujne atenuacije nakon postizanja tranzijentnog maksimuma. Poklapanje je također dokaz da u sistemu nema izraženijeg zatočivanja naboja: duboka stanja u dipolnom neredu *nisu* učinkovite elektronske zamke.

5.2.3 Dipolni nered s proširenim, eksponencijalnim repom

Pogledajmo kakav tranzijentni signal dobijamo ako nam nered u materijalu nije strogo normalne raspodjele, već ima širok, eksponencijalan rep. Ovaj nered ostvarujemo izmjenom dipolnog nereda, tako da su zadržane, iako ponešto izmijenjene, prostorne korelacije među energijama stanja. Tri parametra koja opisuju energijsku raspodjelu u neredu, σ_E , E_c , i E_T , razapinju velik parametarski prostor.³⁰ Nismo ga u mogućnosti temeljito istražiti, no varijacijom pojedinih parametara možemo vidjeti njihov utjecaj na oblik strujnih tranzijenata. Kako smo spomenuli, pri opisu metode (str. 5.2.1), dva parametra, σ_E i E_T , određuju jačinu nereda, dok treći, točnije omjer E_c/σ_E , određuje udio stanja u repu: mijenjanjem pozicije praga, E_c , mi ‘guramo stanja u rep’. Slika 5.12 pokazuje kako se s koncentracijom stanja u repu mijenja tranzijentni signal u relativno slabom, $\sigma_E = E_T = 2T$, i relativno jakom, $\sigma_E = E_T = 3T$, neredu. Tranzijentni signal je prikazan za slabo polje, $F = 0.1$ MV/cm, jer je strujna atenuacija u stvarnim filmovima pri manjim naponima izraženija (vidi odjeljak 5.1.3). [169, 174] Slika pokazuje da uvođenje eksponencijalnog repa uzrokuje sniženje struje tranzijentnog

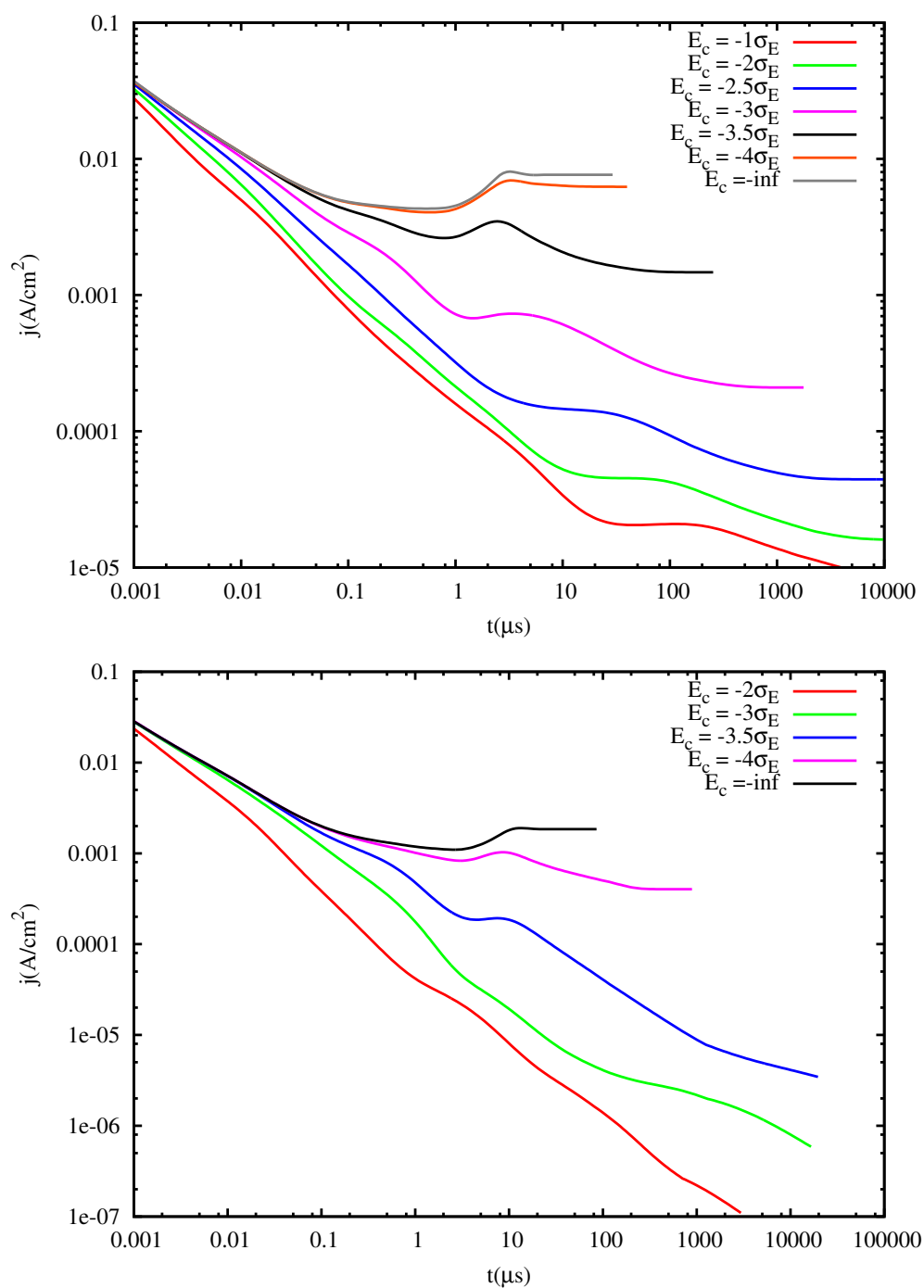
³⁰Tu je i četvrti parametar, električno polje, koji, nevezan s raspodjelom, također određuje odziv.

maksimuma i njegovo pomicanje. Bitnije, postizemo izraženu atenuaciju struje na vremenskim skalama *većim* od vremena tranzijentnog maksimuma. Ova atenuacija je mnogo izraženija u slučaju šireg repa, $E_T = 3T$, pri istim omjerima E_c/σ_E . Kada se koncentracija stanja u repu dovoljno poveća, tranzijentni maksimum se gubi.³¹ Umjesto maksimuma, barem kod slabijeg nereda, $\sigma_E = 2T$, vidi se pregib u tranzijentnoj struji. Slika 5.13 pokazuje da širenje repa - mjenjanje veličine E_T - ima sličan učinak na oblik tranzijentnog signala. Učinci parametara E_T i E_c se prepliću: i dubina dubokih stanja i njihova koncentracija određuju koliko će naboja, u stacionarnom toku, bivati zarobljeno u repu. Također je vidljivo da ti parametri, na netrivialan način, mijenjaju i vrijeme prolaska nabojne fronte, a i jačinu struje u tom trenutku.

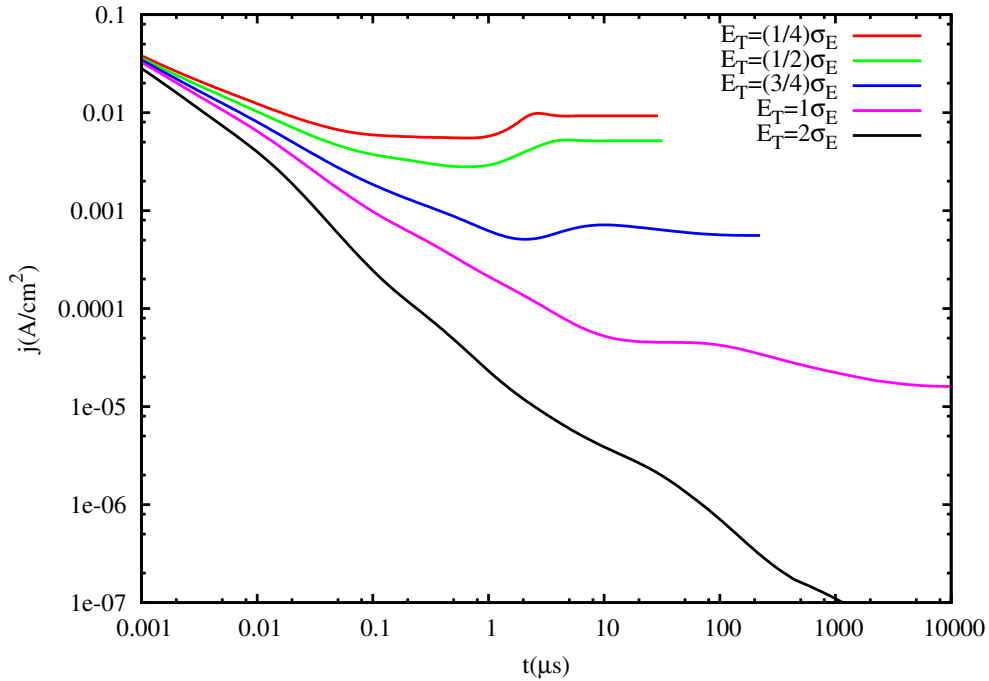
Promotrimo kako se tranzijentno ponašanje mijenja s primjenjenim naponom u dva odabrana slučaja, odnosno dva izbora parametara. U prvom slučaju, $\sigma_E = E_T = 2T$ i $E_c = -2\sigma_E$, tranzijentni odziv na slabom polju pokazuje pregib umjesto tranzijentnog maksimuma, a vrijeme kada se postiže pregib je znatno veće od vremena kada struja postiže tranzijentni maksimum u strogo dipolnom neredu jačine $\sigma_E = 2T$. U drugom slučaju, $\sigma_E = E_T = 3T$ i $E_c = -3.5\sigma_E$, tranzijentni odziv pri slabom polju ima, interesantne nam, odlike videne u tranzijentima snimljenim na polimernim filmovima: jasan tranzijentni maksimum i izraženu atenuaciju struje nakon njega. Slika 5.14 pokazuje da u oba slučaja na jakim poljima imamo 'klasične' DITS tranzijente, bez atenuacije nakon vidljivog tranzijentnog maksimuma. Usporedba tranzijenata u neredu sa strogo normalnom raspodjelom (slika 5.10) i u neredu s eksponencijalnim repom (slika 5.14) pokazuje da je na jakim poljima tranzijentni odziv u oba slučaja identičan. Slabljenjem polja pojavljuje se, sve izraženija, dugovremena atenuacija, a u $E_c = -2\sigma_E$ slučaju i maksimum prelazi u pregib. Ovakva promjena s poljem se može vidjeti u DITS tranzijentima na NPB filmu, [174] prikazanim na slici 5.7 (d). Budući da jača polja, odnosno viši naponi, u DITS eksperimentu znače i injekciju veće količine prostornog naboja, možemo zaključiti da se u neredu s eksponencijalnim repom, s povećanjem napona, 'problematična' duboka stanja popunjavaju i transport izlazi iz režima ograničenog zamkama (*trap-limited transport regime*).

Suštinska kvalitativna razlika u obliku strujnih tranzijenata u sustavu sa strogo normalnom raspodjelom stanja i u sustavu s eksponencijalnim repom u raspodjeli stanja, može se jasno vidjeti i u linearnom prikazu, slika 5.15, kakav je više zastupljen u literaturi. U sustavu strogo normalne raspodjele stanja, tranzijentna

³¹Granična koncentracija, vidjeti ćemo (slike 5.13 i 5.14), ovisi o širini nereda, E_T , ali i o jačini polja.



Slika 5.12: Tranzijentni odziv u sustavu s eksponencijalno proširenim repom raspodjele stanja, za različite energije praga, E_c . Gore: slučaj slabog nereda, $\sigma_E = E_T = 2T$. Dolje: slučaj jačeg nereda, $\sigma_E = E_T = 3T$. Primjenjeno polje je slabo, $F = 0.1 \text{ MV}/\text{cm}$.

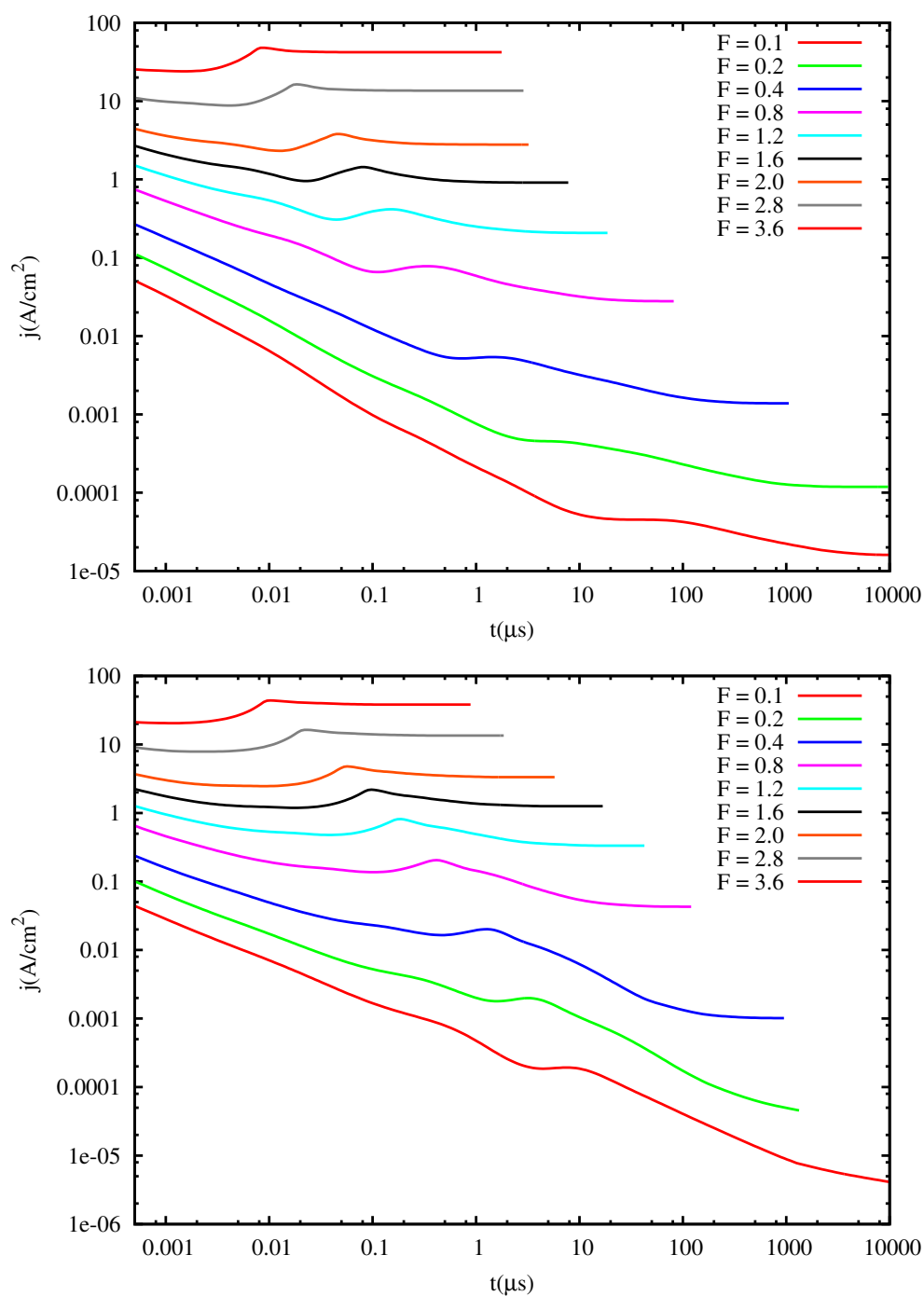


Slika 5.13: Tranzijentni odziv u sustavu s eksponencijalno proširenim repom raspodjele stanja, za različite širine repa, E_T . Ostali parametri su $\sigma_E = 2T$, $E_c = -2\sigma_E$, $F = 0.1$ MV/cm.

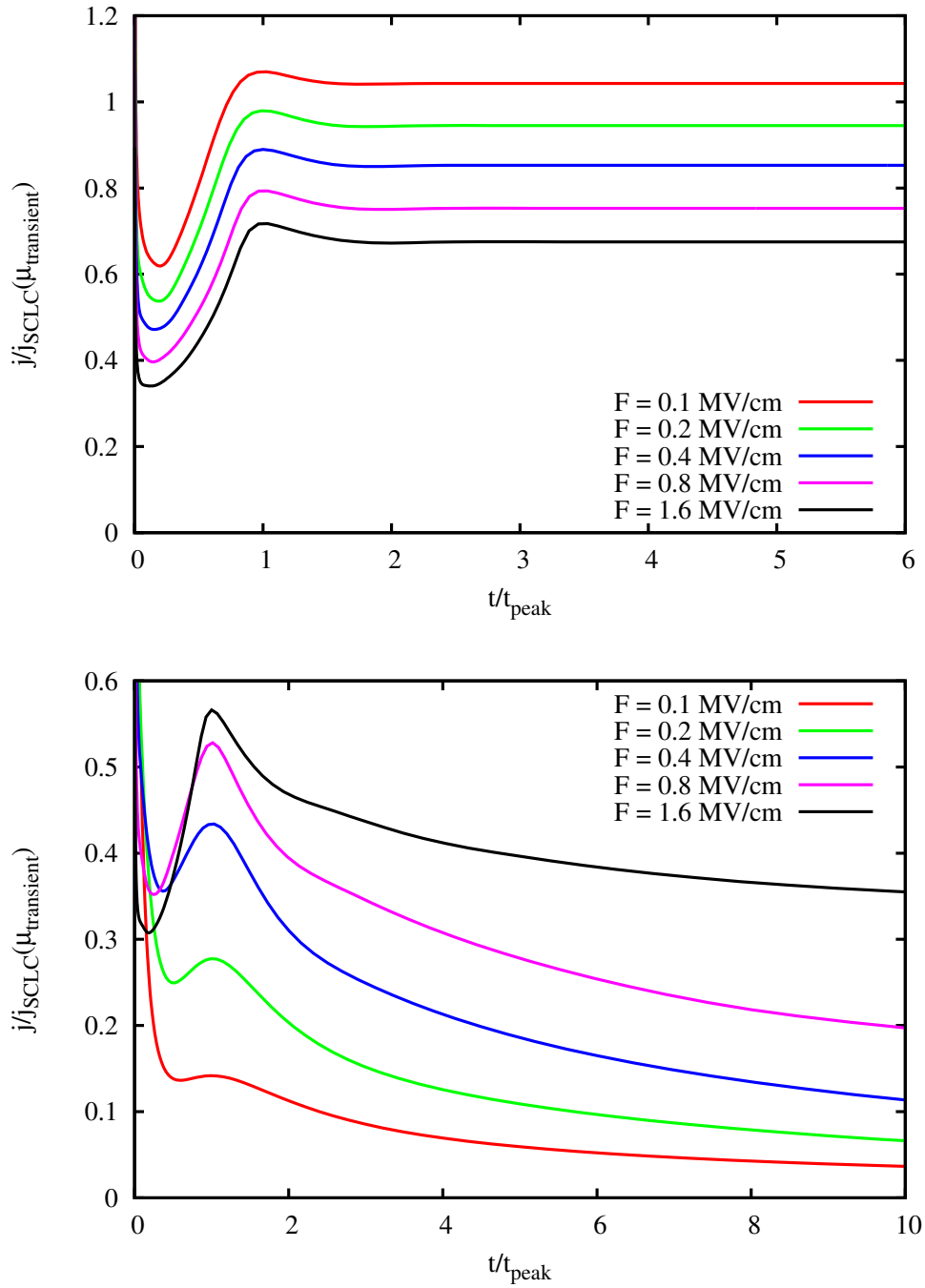
struja postiže konačnu, stacionarnu vrijednost unutar vremena $\sim 2t_{DITS}$, a ta konačna vrijednost je tek malo manja od iznosa tranzijentnog maksimuma. U sustavu s eksponencijalnim repom u raspodjeli stanja, strujna atenuacija se nastavlja kroz razdoblje od mnogo t_{DITS} . Kontrast strujnog maksimuma, u odnosu na atenuirajuću ‘pozadinu’, mijenja se znatno s naponom. Eksperimentalno zabilježen, karakterističan trnući tranzijentni odziv (slike 5.6 i 5.7) nalik je isključivo odzivu u sustavu s eksponencijalnim repom u raspodjeli stanja (slika 5.15 dolje).

Iz pokazanih tranzijentnih odziva (slike 5.12, 5.13 i 5.14) se može izvući nekoliko bitnih zaključaka: (I) energijski nered opisan normalnom raspodjelom, proširenom s eksponencijalnim repom, uzrokovati će atenuaciju struje na vremenskim skalama većim od vremena prolaska nabojne fronte; (II) uz odgovarajući izbor parametara mogu se replicirati odlike tranzijentnog odziva viđene u eksperimentima: vidljiv tranzijentni maksimum i na slabim poljima, zajedno s jakom atenuacijom tranzijentne struje na većim vremenskim skalama; (III) tranzijentna struja će u takvim slučajevima, kada je iznos tranzijentnog maksimuma puno veći od konačnog iznosa struje, potencijalski trnuti na većim vremenskim skalama; (IV) vrijeme kada se postiže tranzijentni maksimum će, u određenom području parametara biti *kraće* nego što bi bilo u slučaju nereda strogo normalne raspodjele stanja po energiji.

POGLAVLJE 5. VREMENSKI ODZIV I DUBOKA STANJA



Slika 5.14: Tranzijentni odziv u sustavu s eksponencijalno proširenim repom raspodjele stanja, za različite jakosti polja, $F_{av} = U/L$, izražene u MV/cm . Gore: jakost nereda: $\sigma_E = E_T = 2T$, energija praga: $E_c = -2\sigma_E$. Dolje: jakost nereda: $\sigma_E = E_T = 3T$, energija praga: $E_c = -3.5\sigma_E$.



Slika 5.15: Tranzijenti sa slika 5.10 i 5.14 dolje, prikazani u linearnoj skali. Gore: tranzijenti u sustavu sa strogo dipolnim neredom varijance $\sigma_E = 3T$. Dolje: tranzijenti u sustavu s neredom jednake varijance σ_E , ali s eksponencijalnim repom s $E_c = -3.5\sigma_E$ i $E_T = \sigma_E$. Radi jasnoće prikaza, jakosti struje su skalirane s Mott-Gurneyevom stacionarnom vrijednošću $j_{SCLC}(\mu_{transient})$ (jednadžba (5.3)), a vremena s vremenom pojedinog tranzijentnog maksimuma, t_{DITS} .

jama, s istom varijancom σ_E ; (V) čak i kada se vremena maksimuma u materijalu sa strogo normalnom raspodjelom i u materijalu s eksponencijalnim repom ne razlikuju znatno, iznosi odgovarajućih tranzijentnih maksimuma se mogu razlikovati redovima veličine. Poslijedicama (III-V) pozabaviti ćemo se u nastavku.

Potencijska atenuacija i relaksacija naboja

Pokazali smo da je ključna razlika između tranzijentnog toka u filmu sa i bez eksponencijalnog repa, ne u samoj atenuaciji struje, već u činjenici da se ta atenuacija odvija na vremenskim skalama mnogo većim od vremena prolaska nabojne fronte. Atenuaciju smo asociirali s zatočivanjem naboja, tj. punjenjem dubokih ‘zamki’, a činjenica da tranzijentni profili pokazuju potencijsku ovisnost struje o vremenu, tokom te atenuacije, upućuje da se radi o procesu sličnom relaksacijskom procesu predstavljenom u modelu Orensteina i Kastnera (str. 167). Situacija nije identična, jer se u DITS mjerenju ukupna koncentracija nosioca ne smanjuje - imamo stalno injektirajuću elektrodu - i strujni tok u konačnici ne iščezava. No ‘bit’ modela Orensteina i Kastnera je u poistovjećivanju potencijske strujne atenuacije s procesom relaksacije nosioca iz plićih u dublja stanja u repu raspodjele. Razlog zašto se atenuacija struje u neredu normalne raspodjele ne opaža, je u tome što gausijan praktički *nema* rep: dubokih stanja u gausijanu je premalo da bi mogli uzrokovati osjetnu preraspodjelu nosioca po energijama.

Ovakvu sliku relaksacijskog-atenuacijskog procesa možemo testirati tako da snimamo sistem tokom tranzijentne evolucije. Možemo gledati kako se s vremenom mijenja zaposjednutost stanja pojedinih energija,

$$f(E) = \frac{\sum_i n_i \delta(E - E_i)}{\sum_i \delta(E - E_i)}. \quad (5.9)$$

Informacija koju daje ova raspodjela može biti varljiva, ako promatramo sustav tokom DITS mjerenja, jer je raspodjela nosioca u prostoru *nehomogena*: srednja koncentracija nosioca, u stacionarnom SCLC režimu koji se uspostavlja, varira s dubinom u uređaju. No relaksacija toka u neograničenom, homogenom mediju, koji nam služi za određivanje stacionarne mobilnosti nosioca, jasno pokazuje da se preko dugih vremenskih razdoblja - *duljih* od vremena tranzijentnih maksimuma u DITS eksperimentu - nosioci još preraspodjeljuju u dublja stanja (slika 5.16). Raspodjela $f(E)$ s vremenom poprima odlike Fermijeve raspodjele, opisane nekom efektivnom temperaturom.³² Orenstein i Kastner su povezali eksponent potencij-

³²Izgled raspodjele $f(E)$ se još bolje da opisati s *dvije* temperature: jednom koja određuje

ske atenuacije u TOF signalu, α , s karakterističnom energijom eksponencijalne raspodjele zamki, E_T , jed. (5.7), a Cleve i suradnici, [154] testirajući relaksaciju naboja u simulaciji, nalaze da je na jakim poljima u eksponent potrebno unijeti efektivnu temperaturu (vidi str. 108), $\alpha \rightarrow -(1 - T_{eff}/E_T)$. No, naši testovi takvog izraza, na nagibima DITS tranzijenata na slikama 5.12, 5.13 i 5.14, ne daju jasne, konzistentne rezultate.³³ Možemo pretpostaviti da se razlozi nalaze u razlikama između dva tranzijentna eksperimenta, DITS i TOF, koje smo ranije naveli.³⁴

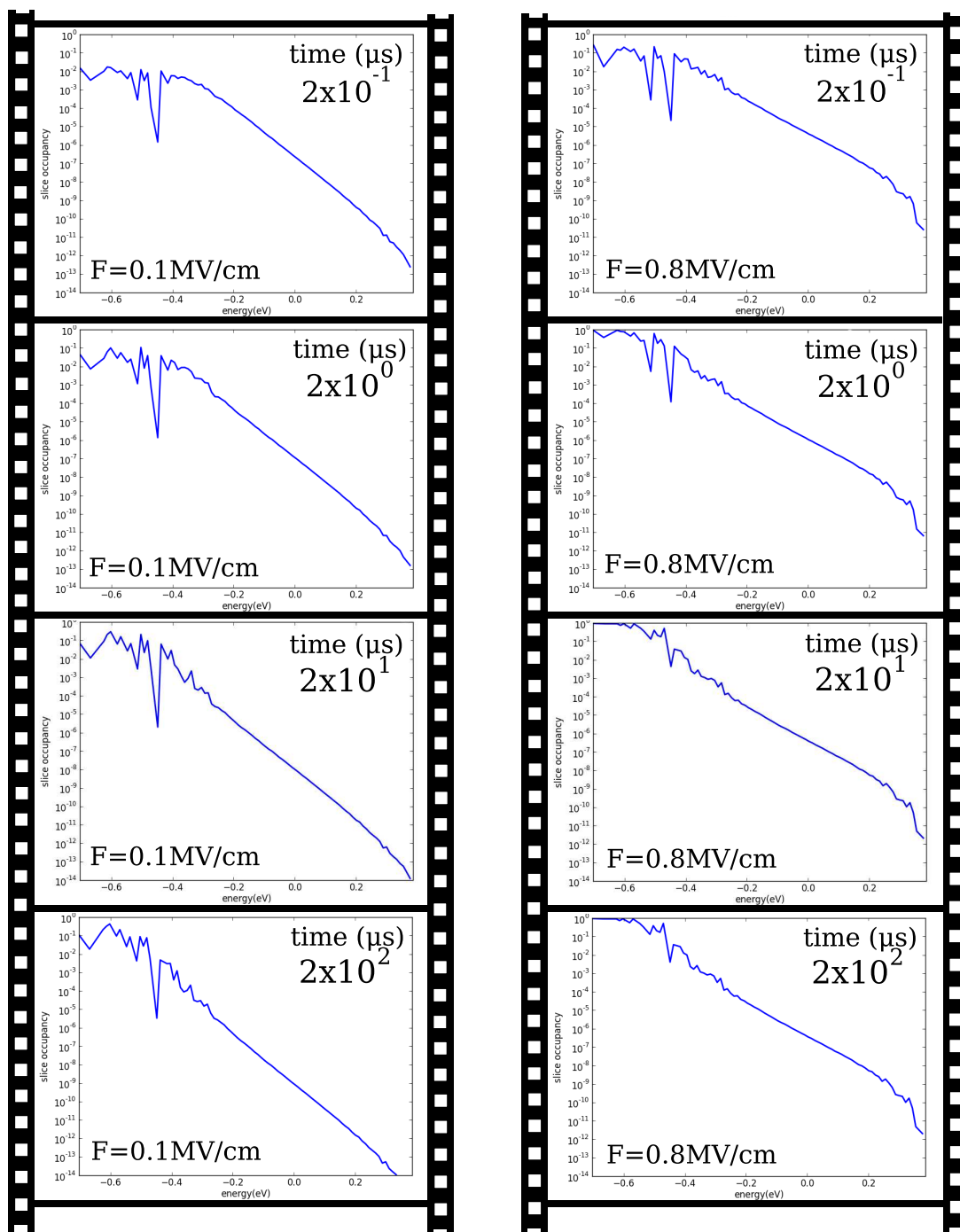
Punjenje dubokih stanja, na dugim vremenskim skalama, može se vidjeti u prostornoj raspodjeli strujnog toka i njenoj vremenskoj evoluciji. Slika 5.17 pokazuje evoluciju strujne gustoće u pokaznoj dvodimenzionalnoj rešetci po primjenjivanju napona. Vidljiva je formacija strujnih filamenata, o kojima je bilo riječi u poglavlju 4. U neredu strogo normalne raspodjele (neprikazano), filamentarna mreža se u potpunosti formira do vremena tranzijentnog maksimuma. Tokom formacije ne dolazi do ‘prestrojavanja’ filamenata, tj. promjene njihovih položaja: jedina promjena je u posjećenosti pojedinih puteva, odnosno u jakosti struje u pojedinim filamentima. U neredu u kojem je prisutan i eksponencijalni rep, filamentarna mreža od jedne do druge elektrode se također brzo formira, no u mreži su prisutne ‘slijepo ulice’ - strujni tokovi koji još pune rijetka duboka stanja. Kada se takvo stanje dovoljno napuni, odnosno kada se uspostavi otprilike stacionarna zaposjenutost, ‘slijepa ulica’, koja je ‘hranila’ duboku zamku, ‘progleda’, i preko zamke protječe novi filament (slika 5.17, dolje). Jakost struje u filamentima, kao i sam tranzijentni signal, se, tokom vremenskih skala na kojima se pune zamke, smanjuje redovima veličine - u nekim filamentima će gustoća struje biti manja nego što je u početku bila van filamenata. Novi filament, koji se pojavljuje na dugim vremenskim skalama i uključuju duboka stanja, mogu se protumačiti u sklopu Orenstein-Kastnerove slike kao ‘odmrzavanje’ tih stanja na vremenima većim od odgovarajuće inverzne vjerojatnosti bijega iz njih.

nagib logaritma $f(E)$ ispod E_c , i jednom koja ga određuje iznad E_c .

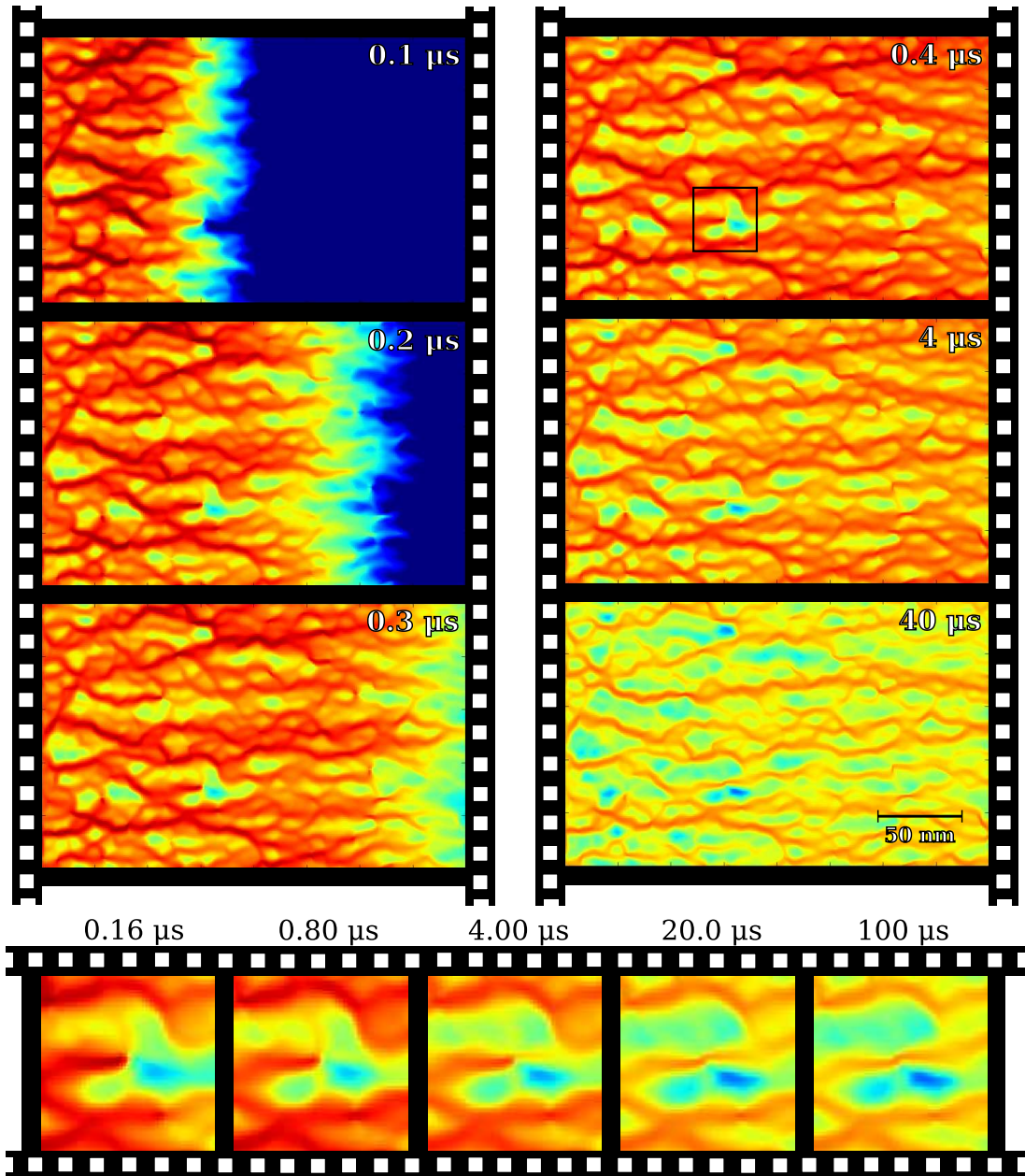
³³Vrijednosti T_{eff} koje je potrebno uvrstiti u izraz su vrlo raštrkane, a ponegdje i niže od iznosa ambijentalne temperature.

³⁴U DITS varijanti, dodatni utjecaj zasigurno ima i, već spomenuta, nehomogenost koncentracije nosioca, zbog koje i difuzijski procesi mogu imati bitnu ulogu.

POGLAVLJE 5. VREMENSKI ODZIV I DUBOKA STANJA



Slika 5.16: Evolucija funkcije zaposjednutosti, $f(E)$, u periodičnom sistemu s parametrima nereda $\sigma_E = E_T = 3T$, $E_c = -3.5\sigma_E$, pri električnom polju od $F = 0.1$ MV/cm (lijevo) i $F = 0.8$ MV/cm (desno). Srednja koncentracija nosioca po čvorištu jednaka je srednjoj koncentraciji na kraju odgovarajućeg DITS eksperimenta: $4.21 \cdot 10^{-6}$ za $F = 0.1$ MV/cm i $2.28 \cdot 10^{-5}$ za $F = 0.8$ MV/cm.



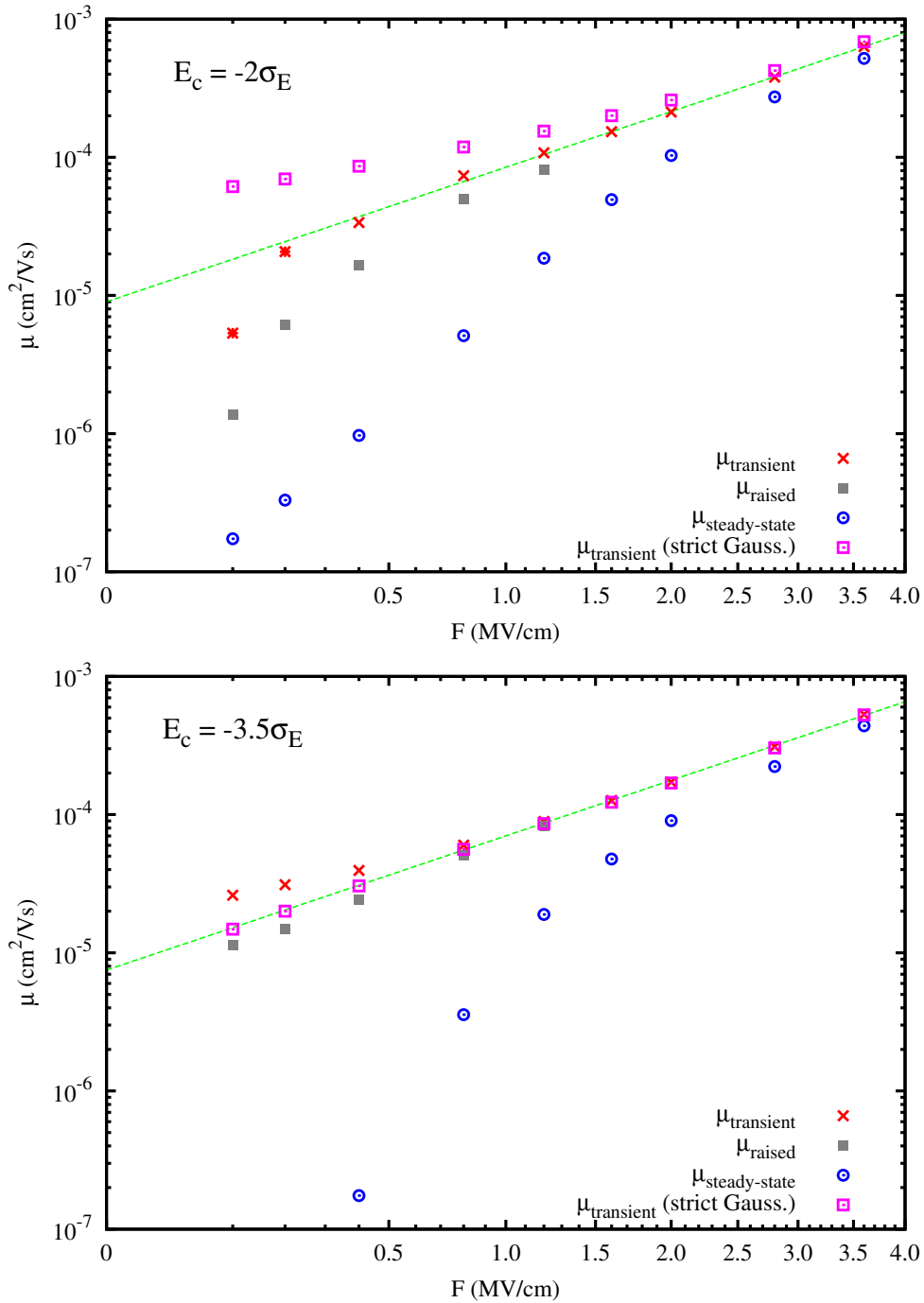
Slika 5.17: Evolucija strujne gustoće u DITS eksperimentu na dvodimenzionalnoj rešetci, dimenzija 400×250 ($a = 6.25$ nm), s ‘glačanim’ energijskim neredom varijance $\sigma_E = 2T$ i duljine korelacija $L_c = 4$, te proširenim, eksponencijalnim repom, $E_T = \sigma_E$ i $E_c = -2\sigma_E$. Polje je $F = 0.4$ MV/cm. Lijeva okomita traka pokazuje evoluciju prije tranzijentnog maksimuma, $t_{DITS} \approx 4 \mu\text{s}$, a desna nakon. Uvećan detalj, na vodoravnoj traci, prikazuje punjenje dubokog stanja.

5.2.4 Mobilnost u neredu s eksponencijalnim repom

Slika 5.18 pokazuje tranzijentne mobilnosti, očitane Many-Rakavijevom formulom s tranzijentnih profila na slici 5.14, te odgovarajuće stacionarne mobilnosti. U $E_c = -2\sigma_E$ slučaju, tranzijentni signal na slabim poljima nema maksimum, no na vidljivom pregibu se može odrediti točka minimalnog nagiba. Mobilnosti određene na osnovi takvih točaka su posebno označene na slici. Tranzijentne mobilnosti jasno odstupaju od stacionarnih, razlikujući se međusobno redovima veličine na slabim poljima. Ovo je još jedan odraz prijelaza u režim vođenja ograničenog zamkama. Zanimljiva je razlika između tranzijentnih mobilnosti u neredu s eksponencijalnim repom i u strogo dipolnom neredu. Odstupanje se također pojavljuje na slabijim poljima, no različitog je ‘usmjerenja’ u slučaju različitih koncentracija repnih stanja: kod veće koncentracije, $E_c = -2\sigma_E$, tranzijentna mobilnost je manja, a u kod manje koncentracije, $E_c = -3.5\sigma_E$, veća od tranzijentne mobilnosti u strogo dipolnom neredu. U slabom neredu, $\sigma_E = 2T$, ova promjena tranzijentne mobilnosti proširuje područje valjanosti Pool-Frenkelovog izraza za mobilnost i na mnogo slabija polja. U jačem neredu, $\sigma_E = 3T$, s realnijom³⁵ koncentracijom repnih stanja, $E_c = -3.5\sigma_E$, rezultat je smanjenje područja valjanosti Pool-Frenkelova izraza, i ranija saturacija tranzijentne mobilnosti na slabim poljima - ponašanje koje stvara privid transporta u nekoreliranom gausijanskom neredu (GDM model, vidi str. 24 i sliku 1.13). Interpretacija tranzijentnih mobilnosti na slici 5.18, u sklopu nekog od modela transporta u neredu *strogo* normalne raspodjele stanja po energijama (GDM ili CDM), proizvela bi *krive* zaključke o širini raspodjele σ_E , o odsustvu prostornih korelacija među energijama stanja, te o parametrima koji određuju vjerojatnost preskoka.

No kako je uopće moguće da tranzijentna mobilnost u sustavu s eksponencijalnim repom, dakle s jačim neredom, bude *viša* od mobilnosti u sustavu bez takvog repa? Pogled na tranzijente, kod kojih dolazi do takvog povećanja tranzijentne mobilnosti (slika 5.14, dolje), pokazuje također i zadržavanje izraženog tranzijentnog maksimuma i na slabim poljima, kao i izraženu potencijalsku atenuaciju na većim vremenima. Slika 5.12 pokazuje iste odlike u svim tranzijentima koji maksimum postižu prije tranzijentnog signala u neredu strogo normalne raspodjele. Na slici 5.12 je također vidljivo da je iznos struje takvih ranijih maksimuma manji - i do red veličine - od iznosa struje tranzijentnog maksimuma u strogo dipolnom neredu.

³⁵Vidi komentar na strani 171 i reference [90, 91].



Slika 5.18: Pool-Frenkelov prikaz tranzijentne ($\mu_{transient}$) i stacionarne ($\mu_{steady-state}$) mobilnosti u neredu s eksponencijalnim repom. Gore: slučaj $\sigma_E = E_T = 2T$, $E_c = -2\sigma_E$; dolje: slučaj $\sigma_E = E_T = 3T$, $E_c = -3.5\sigma_E$. ‘ $\mu_{transient}$ (strict Gauss.)’ je tranzijentna mobilnost u neredu iste varijance, σ_E , ali bez eksponencijalnog repa (sa slike 5.10). μ_{raised} je korigirana tranzijentna mobilnost očitana iz ‘podignutih’ tranzijenata (slika 5.19). Crtkana linija pokazuje prilagodbu tranzijentne mobilnosti u neredu s repom, $\mu_{transient}$, na Pool-Frenkelov izraz.

POGLAVLJE 5. VREMENSKI ODZIV I DUBOKA STANJA

Slika koju smo dosad stvorili, o tranzijentnom režimu u sustavu s eksponencijalnim repom, sastoji se od *prolaska* fronte nosioca kroz film i uspostave SCLC profila prostornog naboja, te u isto vrijeme, ali i kasnije, od *relaksacije* nosioca u dublja stanja - što za sobom povlači potencijsku atenuaciju struje na većim vremenskim skalama. Slika se može iskazati u terminima pojednostavljenog modela uhvata i bijega, u kojem energijski viša stanja sudjeluju u vođenju struje,³⁶ a energijski duboka stanja djeluju kao zamke.³⁷ Činjenica da su tranzijentni maksimumi u neredu s repom niži, znači da je na vremenskoj skali prolaska nabojne fronte relaksacija nosioca u dublja stanja već uznapredovala. U sklopu takvog jednostavnog modela uhvata i bijega, gustoća tranzijentne struje je proporcionalna koncentraciji ‘slobodnih’ nosioca, koja potencijski trne s vremenom (vidi str. 167). Možemo, na *vrlo gruboj*, aproksimativnoj, razini, ‘spojiti’ procese prolaska fronte i energijske relaksacije nosioca, tako da ‘konvoluiramo’ tranzijent u dipolnom neredu (tranzijentni odziv ‘slobodnih nosioca’), s potencijskom atenuacijom. Množenjem tranzijentne struje u dipolnom neredu, s funkcijom

$$f(t) = \begin{cases} 1, & t < t_0 \\ (t/t_0)^\alpha, & t > t_0 \end{cases} \quad (5.10)$$

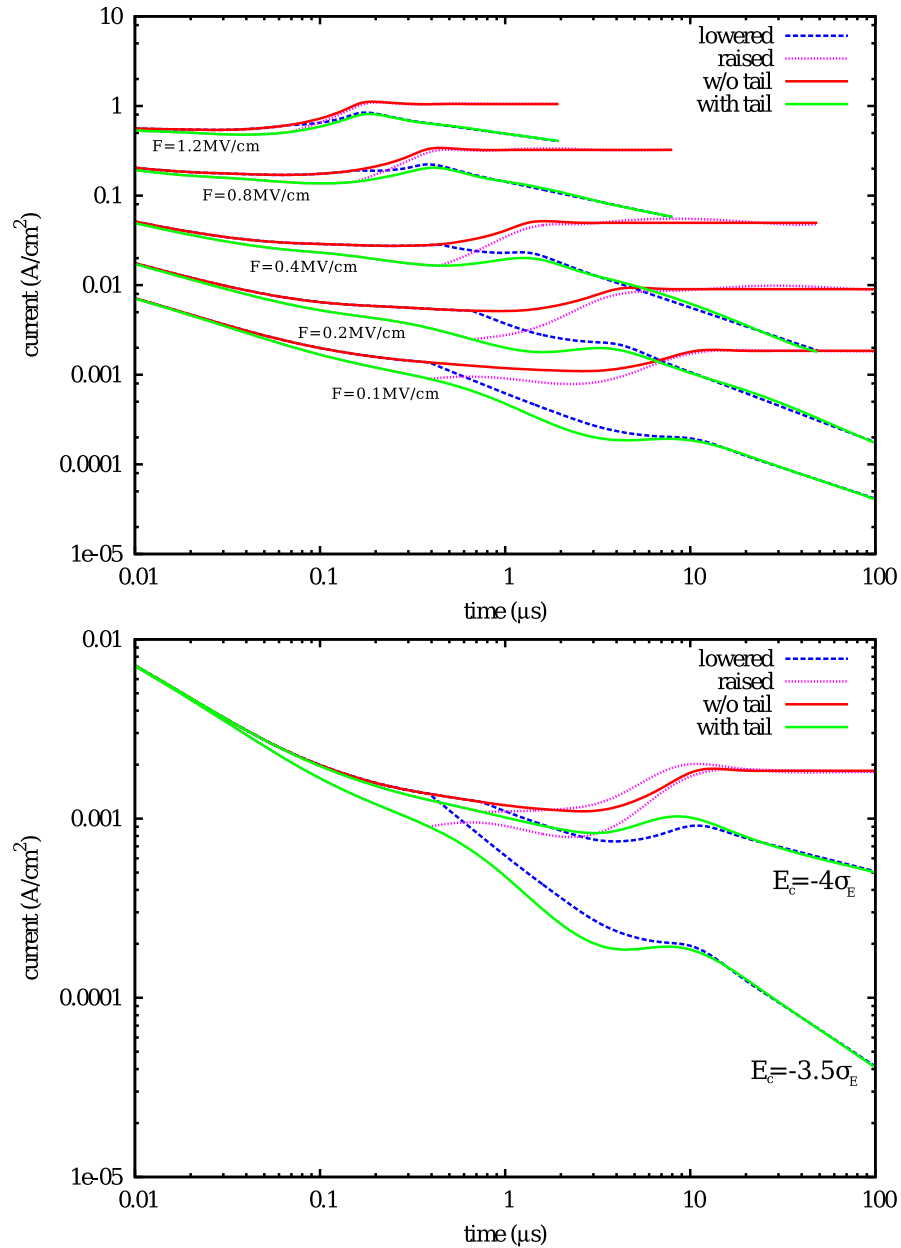
gdje je t_0 vremenska skala početka energijske relaksacije, možemo dosta uvjerljivo replicirati tranzijente u neredu s repom (slika 5.19). EkspONENT α očitavamo iz nagiba atenuirajućih tranzijenata, a vrijeme t_0 određujemo prilagodbom. S obzirom na izuzetno grub način na koji, u nedostatku egzaktnijeg modela, ‘spajamo’ procese, slaganje tranzijenata u neredu s repom i ‘spuštenih’ tranzijenata u neredu strogo normalne raspodjele je izuzetno dobro.

Povećanje tranzijentne mobilnosti u neredu s eksponencijalnim repom je u osnovi *privid*, jer je posljedica ‘geometrijskog’ pomicanja maksimuma krivulje kada se ona ‘naginje’. Tranzijentna mobilnost, očitana iz vremena maksimuma, tada *ne predstavlja* mobilnost ‘slobodnih’ nosioca,³⁸ unutar modela uhvata i bijega. Upotrijebimo li takvu, ‘krivo’ očitanu, mobilnost u sklopu neke efektivne simulacije uređaja, bazirane na modelu višestrukog uhvata i bijega, postići ćemo loše

³⁶To su, okvirno, stanja u gausijanskom dijelu raspodjele, budući da, vidjesmo, nered gausijanske raspodjele ne uzrokuje zatočivanje naboja.

³⁷Ovo je u biti model koji primjenjuju Orenstein i Kastner, [156] a također i van Mensfoort i suradnici. [91]

³⁸Tojest, nosioca koji tokom prolaska nisu upali u duboka stanja, ili preciznije: nisu posjetili stanja u kojima bi se zadržali kroz razdoblje usporedivo s ukupnim vremenom prolaska kroz film.



Slika 5.19: Aproksimacija tranzijentnog odziva u neredu s eksponencijalnim repom pomoću odziva u neredu bez repa, množenog s $f(t)$, definiranog jednačbom (5.10). Gore: tranzijenti u neredu s parametrima $\sigma_E = E_T = 3T$, $E_c = -3.5$, za nekoliko vrijednosti polja (sa slike 5.14); dolje: tranzijenti na slabom polju, $F = 0.1$ MV/cm, u neredu s parametrima $\sigma_E = E_T = 3T$, te $E_c = -3.5\sigma_E$ i $E_c = -4\sigma_E$ (sa slike 5.12). Nazivi u legendi: ‘with tail’ i ‘w/o tail’ su tranzijenti u neredu s eksponencijalnim repom i u neredu bez; ‘lowered’ je tranzijent u neredu bez repa množen s $f(t)$; ‘raised’ je tranzijent u neredu s repom množen s $f^{-1}(t)$.

predviđanje svojstava tankoslojnih uređaja. Kako onda u stvarnom eksperimentu dobiti ispravniju ocjenu vremena prolaska, odnosno tranzijentne mobilnosti? Grub način jest ‘odbiti’ potencijsku atenuaciju, odnosno množiti tranzijentni signal s $t^{-\alpha}$, pri čemu se eksponent α može očitati iz atenuacijskog ponašanja snimljenog tranzijenta. Slika 5.19 pokazuje da se time prilično dobro reproduciraju tranzijenti u neredu bez repa.³⁹ Mobilnosti očitane iz vremena maksimuma ovako ‘ispravljenih’ tranzijenata prikazane su na slici 5.18. Na slabim poljima takva ispravljena tranzijentna mobilnost znatno je niža od mobilnosti očitane iz polaznog atenuirajućeg tranzijenta. Također je, u svim slučajevima, niža od mobilnosti u odgovarajućem sustavu sa strogo normalnom raspodjelom stanja. Ovakav postupak ‘ispravljanja’ tranzijenata može biti opravdan ako snimljeni tranzijenti pokazuju prethodno navedene osobine: (I) jasno izražen tranzijentni maksimum i na malim naponima, te (II) izraženu potencijsku atenuaciju na malim naponima.

Iz izloženoga je jasno da prilagodba tranzijenata skaliranjem s $f(t)$ neće dati dobre rezultate kada je vrijeme tranzijentnog maksimuma u neredu s repom *veće* od vremena maksimuma u neredu strogo normalne raspodjele. Korekcija mobilnosti postupkom ‘podizanja’ tranzijenata se i tada može provesti, no, kako takav ‘podignuti’ signal ne odgovara tranzijentu u neredu bez repa, ne možemo potvrditi ispravnost interpretacije odgovarajuće ‘podignute’ tranzijentne mobilnosti kao mobilnosti ‘slobodnih nosioca’ u modelu uhvata i bijega.

Spuštanje tranzijentnog maksimuma i kriterij omičnosti elektrode

Pokazali smo da relaksacija nosioca u dublja stanja može uzrokovati osjetno smanjenje iznosa tranzijentnog strujnog maksimuma. Dodamo li još tome prividno povećanje tranzijentne mobilnosti, iznos tog maksimuma, $J_{transit}$, biti će sigurno manji od iznosa stacionarne SCL struje, koji bi, na osnovi te tranzijentne mobilnosti, predskazivao Mott-Gurneyev izraz (5.3). No upravo omjer tih iznosa Poplavskyy i suradnici rabe kao kriterij⁴⁰ za ocjenu ocjenu omske učinkovitosti injektivne elektrode (vidi str. 161). [169] Njihovi grafovi, preneseni na slikama 5.7 (a)-(c), pokazuju da *predskazana* stacionarna struja, J_{SCL} , može biti i red veličine veća od tranzijentnog maksimuma, $J_{transit}$, kao što i tranzijentni maksimum, $J_{transit}$, može biti znatno veći od *postignute* stacionarne struje, J_{DC} . Razlika između $J_{transit}$ i J_{DC} bila je povezana sa zarobljavanjem nosioca u zamkama, dok

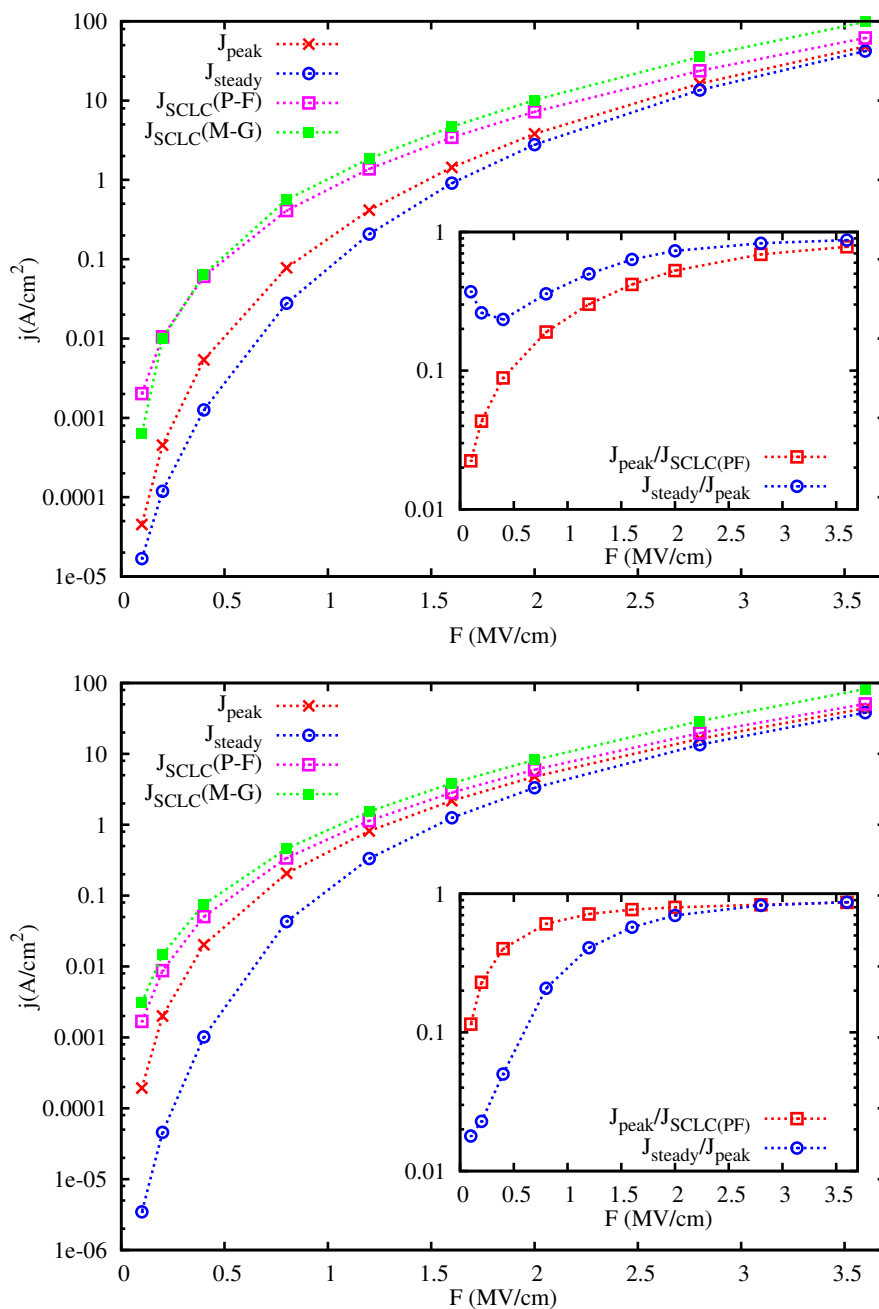
³⁹Na ovaj način možemo reproducirati oblik, no ne i apsolutni iznos tranzijentne struje u neredu bez eksponencijalnog repa.

⁴⁰Poplavskyy i suradnici koriste poopćenje Mott-Gurneyevog izraza, (5.5), koje uzima u obzir Pool-Frenkelovu ovisnost mobilnosti.

je u razlici J_{SCL} i $J_{transit}$ bila prepoznata neomičnost injektivne elektrode. [169]

No, napravimo li isti postupak s tranzijentima na slici 5.14, dobiti ćemo *vrlo* slične grafove (slika 5.20). J_{SCL} smo ovdje izračunali na osnovi Mott-Gurneyevog izraza (5.3) pomoću tranzijentne mobilnosti na danom polju, kao i na osnovi izraza (5.5) s Pool-Frenkelovim parametrima određenim prilagodbom na tranzijentne mobilnosti (crtkana linija na slici 5.18). U uređaju kojeg simuliramo, injektivna elektroda je *idealno omska*. Vidimo da sustav sa zamkama, koje uzrokuju izrazitu atenuaciju tokom više vremenskih skala, može proizvesti učinke koji se mogu krivo protumačiti kao posljedica neoptimalne injekcijske karakteristike. Manja koncentracija zamki, $E_c = -3.5\sigma_E$, pritom proizvodi impresiju bolje, ‘omskije’, elektrode. Možemo zaključiti da korišteni kriterij za određivanje omičnosti nije zadovoljavajuć kada u materijalu imamo zatočivanje naboja.⁴¹ Osmišljavanje boljeg kriterija je moguće kroz pažljiviju simulaciju uređaja, uz kombinaciju neomske injekcijske karakteristike i eksponencijalnog repa raspodjele stanja u materijalu, što zaslužuje zasebno istraživanje.

⁴¹Ovdje ne tvrdimo da su Poplavskyy i suradnici [169] nužno došli do krivih zaključaka o testiranim elektrodama, već da je postupak kojim su se vodili manjkav.



Slika 5.20: Maksimumi tranzijentne struje, J_{peak} , i konačni iznosi struje, J_{steady} , s tranzijenata na slici 5.14. Gore je predstavljen slučaj $\sigma_E = E_T = 2T$ i $E_c = -2\sigma_E$, a dolje slučaj $\sigma_E = E_T = 3T$ i $E_c = -3.5\sigma_E$. ‘ J_{SCLC} ’ su vrijednosti stacionarne SCL struje izračunate na osnovi tranzijentne mobilnosti (slika 5.18). Vrijednosti ‘ J_{SCLC} (M-G)’ su dobivene Mott-Gurneyevom formulom, jed. (5.3), na osnovi tranzijentne mobilnosti na danom polju, dok su ‘ J_{SCLC} (P-F)’ vrijednosti dobivene formulom (5.5) na osnovi prilagodbe Pool-Frenkelovom izrazu (crtkana linija na slici 5.18). Umetci pokazuju omjere struja: J_{steady}/J_{peak} je realna mjera atenuacije tranzijentne struje; J_{peak}/J_{SCLC} je prividna mjera omičnosti elektrode.

5.3 Zaključci

U ovom poglavlju su predstavljeni rezultati trodimenzionalne simulacije tranzijentnog odziva pri uključivanju napona (DITS) u tankom organskom filmu. Istraženo je kakav utjecaj na tranzijentni signal - na položaj tranzijentnog maksimuma i na atenuaciju tranzijentne struje - imaju svojstva energijskog nereda, kroz koji prolaze nosioci naboja. S fokusom na medij, a ne na kontakte, promatran je slučaj idealizirane, omske injekcije. Provjerene su dvije varijante energijskog nereda, koje se u literaturi pojavljuju kao objašnjenja transportnih svojstava organskih poluvodiča: jedna varijanta je energijski nered proizveden nasumično orijentiranim električnim dipolima, s normalnom raspodjelom stanja po energijama, tzv. dipolni nered; druga varijanta je nered, također normalne raspodjele, ali s 'proširenim repom' - tj. s eksponencijalnim profilom raspodjele na dubokim energijama.

Pokazano je da model skočnog transporta u neredu normalne raspodjele ne dozvoljava pojavu atenuacije tranzijentne struje, na vremenima znatno većim od vremena tranzijentnog maksimuma (slike 5.10 i 5.11). Takva atenuacija struje se nasuprot pojavljuje u neredu sa širokim (eksponencijalnim) repom u raspodjeli stanja. Struja u tim sustavima potencijski trne na vremenskim skalama duljim od vremena tranzijentnog maksimuma (slike 5.12 i 5.14). Tu potencijsku atenuaciju povezali smo s procesom relaksacije, tj. preraspodjele nosioca u dublja stanja u repu raspodjele (slika 5.16). Relaksacija nosioca u repu, kao posljedicu ima formaciju novih filamentarnih struktura u prostornom toku struje (slika 5.17).

Budući da DITS metoda proizvodi *kvalitativno* različite rezultate u sustavima s normalnom raspodjelom stanja i u sustavima sa širokim repom raspodjele, ona može poslužiti kao jednostavan i jednoznačan test toga da li je raspodjela stanja u nekom materijalu gausijan. Retrogradno, ovaj test možemo primjeniti na brojne polimerne materijale kod kojih je opažena atenuacija u DITS tranzijentnom odzivu (odjeljak 5.1.3). Zaključujemo da najčešće korišteni modeli vođenja, koji pretpostavljaju energijski nered normalne raspodjele stanja (GDM klasa modela), ne opisuju adekvatno elektronski transport u tim materijalima.

Usporedba s eksperimentalnim rezultatima zasada mora ostati na kvalitativnoj razini, dijelom zbog nedostatka eksperimentalnih snimki strujne atenuacije na dugim vremenskim skalama. Za kvantitativnu usporedbu potrebno je još i parametrizirati tranzijentni odziv pomoću veličina koje određuju raspodjelu stanja po energijama - dakle pomoću σ_E , E_c i E_T . Za numeričko modeliranje ovo

POGLAVLJE 5. VREMENSKI ODZIV I DUBOKA STANJA

predstavlja vrlo zahtjevan zadatak, pa bi razvoj analitičkog modela tranzijentnog odziva tu svakako pomogao. I druge, zasad nerazmatrane, osobine dubokih stanja u energijskom neredu također bi se mogle odraziti u parametrizaciji, na primjer: konkretni način ‘spajanja’ eksponencijalne i normalne raspodjele, prisutnost i priroda prostornih korelacija među dubokim stanjima, itd. Trenutno nema ‘fundamentalne’ teorije, koja bi, polazeći od nekih uvjerljivih mehanizama, proizvela eksponencijalno-gausijansku raspodjelu stanja, i time opravdala izbor pojedine implementacije nereda, korelacija, itd. u simulaciji prilikom parametrizacije odziva.

Sa strane primjenjene fizike, važan rezultat predstavlja potvrda ispravnosti korištenja Many-Rakavijeve formule za određivanje mobilnosti u materijalima s energijskim neredom normalne raspodjele - kod kojih ne dolazi do zarobljavanja nosioca, odnosno strujne atenuacije (slika 5.10). S druge strane, u materijalu sa širokim repom raspodjele, tranzijentna i stacionarna mobilnost pokazuju se vrlo različitim. Tranzijentna mobilnost je na jakim poljima bliska mobilnosti nosioca u materijalu s energijskim neredom odgovarajuće normalne raspodjele bez repa, no na slabim poljima dolazi do odstupanja (slika 5.18). Ta odstupanja mogu rezultirati krivom parametrizacijom raspodjele stanja, ne uzmemo li u obzir mogućnost drugačijeg, ‘ne-gausijanskog’, profila raspodjele dubokih stanja. U slučaju male koncentracije stanja u repu raspodjele, položaj tranzijentnog maksimuma može ukazivati na tranzijentnu mobilnost veću no u materijalu s neredom strogo normalne raspodjele. Ovo prividno povećanje uzrokovano je uznapređovalom preraspodjelom nosioca u dublja, repna, stanja (slika 5.19). Pokazujemo da jednostavna korektivna metoda ‘podizanjem’ tranzijenata proizvodi ispravniju ocjenu tranzijentne mobilnosti.

Uznapređovala relaksacija nosioca očituje se u smanjenju iznosa struje tranzijentnog maksimuma, koji više nije usporediv s iznosom struje ograničene prostornim nabojem za istu tranzijentnu mobilnost. Neki autori ovakvu pojavu skloni su interpretirati kao znak neomske injekcije na elektrodi (slika 5.20). Nalazimo da metoda određivanja kvalitete elektroda, [169] koja se oslanja na usporedbu predskazane struje, u režimu toka ograničenog prostornim nabojem, i izmjerenog strujnog maksimuma, stoga daje nepouzdan rezultate.

Rezultati predstavljenog istraživanja rađaju nova pitanja. Može li se konstruirati model relaksacije injektiranih nosioca u DITS eksperimentu, nalik analognom modelu relaksacije fotoinduciranih nosioca, [156] koji bi omogućio izračun tranzijentnih krivulja i eksponenta potencijske atenuacije struje? Ovo je jedan smjer mogućeg daljnjeg istraživanja. Na drugi smjer ukazuje primjećena dvoznačnost

metode određivanja učinkovitosti elektroda. Simulacija tranzijentnog odziva u uređaju, koji uz materijal s energijskom raspodjelom duboka repa ima i neomsku injektivnu elektrodu, bila bi od pomoći u osmišljavanju jednoznačnih kriterija za određivanje injekcijske karakteristike elektroda.

6

Zaključak

U ovom sam radu predstavio rezultate istraživanja rekombinacijskog i transportnih procesa u amorfnim organskim poluvodičima. Zaključci pojedinih istraživanja su detaljno sumarizirani na krajevima odgovarajućih poglavlja. U glavnim crtama, možemo reći:

- Istraženo je kako se mijenja vjerojatnost elektronsko-šupljinske rekombinacije u heterogenoj okolini granice dva organska materijala, te kolika je vjerojatnost da će se rekombinacija izvesti u ekscipleksnom ili ekscitonskom kanalu. Dobijamo da je udarni presjek za rekombinaciju na granici redovima veličine veći od udarnog presjeka za rekombinaciju u unutrašnjosti pojedinog materijala, čak i kod relativno niskih graničnih barijera. Posljedično, koncentracije nosioca u području granice su mnogo niže nego što se dosad smatralo. Uz to, postoji optimalno područje operativnih parametara unutar kojeg se postiže maksimum rekombinacije u ekscitonskom kanalu.
- Istražena je pojava efektivne temperature elektronskog ansambla pri jakom polju, i njena veza s filamentizacijom strujnog toka. Nalazimo da efektivna temperatura nudi tek približan opis ansambla. U tri dimenzije, ansambl se može bolje opisati dvoparametarskom raspodjelom, kod koje postoji univerzalna veza između parametara raspodjele i ambijentalne temperature, jed. (4.18). U jednoj dimenziji nalazimo da se ansambl može egzaktno opisati mješavinom ravnotežnih raspodjela na različitim temperaturama. U oba slučaja, prostorne korelacije među zaposjednutostima stanja sprečavaju da se efektivnom temperaturom uspješno parametriziraju transportni koeficijenti. U tri dimenzije nalazimo da su odstupanja od pseudoravnotežnog ansambla povezana sa filamentizacijom strujnog toka.

- Istraženo je kako raspodjela stanja po energijama utječe na ocjenu mobilnosti i omičnosti elektroda DITS tranzijentnom metodom. Nalazimo da energijski nered opisan normalnom raspodjelom ne može replicirati eksperimentalno viđen tranzijentni odziv s atenuacijom struje na vremenima duljim od vremena proleta nosioca. Odziv se može objasniti ako raspodjela dubokih stanja ima eksponencijalni profil. Atenuacija struje u širokom rasponu vremenskih skala uzrokuje da tranzijentna mobilnost na slabim poljima ne odgovara vremenu strujnog maksimuma, te da procjena injekcijske učinkovitosti elektrode na osnovi iznosa tranzijentne struje proizvodi nepouzdan rezultate.

Istraživanja se mogu nastaviti u više smjerova. Istaknimo neke koji su izgledni:

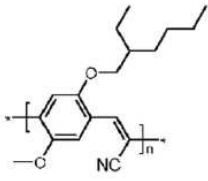
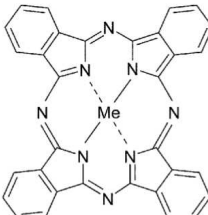
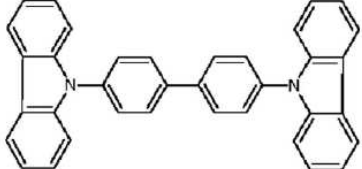
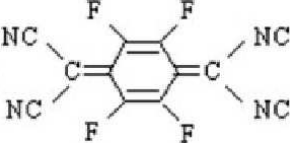
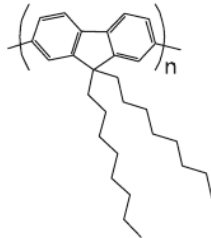
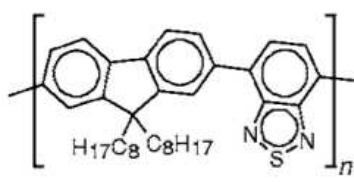
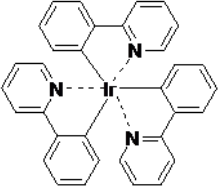
- Izmjena postojećih modela za simulaciju uređaja, uvođenjem ispravne rekombinacijske učinkovitosti na granici dva sloja, omogućila bi bolje predviđanje radnih karakteristika uređaja i bolje razumijevanje elektronskih procesa u njima.
- Odstupanja od pseudoravnotežne raspodjele, povezana s filamentarnim strukturama u strujnom toku, identificirana su kao bitni sastojci koje uspješna teorija vođenja pri jakim poljima mora uzeti u obzir. Razvoj takve teorije polazeći od slike filamentarnog vođenja moguć je smjer daljnjeg istraživanja.
- Uočili smo nesavršenosti DITS metode u određivanju tranzijentnih mobilnosti i ocjenjivanju injekcijske učinkovitosti elektroda, ali i ukazali na načine kako ih popraviti. Simulacija tranzijentnog odziva u okolnostima neidealnih uvjeta, poput neomske elektrode, vodila bi na osmišljavanje boljih kriterija. Poželjno bi također bilo razviti analitički model tranzijentnog odziva, koji uključuje relaksaciju nosioca u dublja stanja.

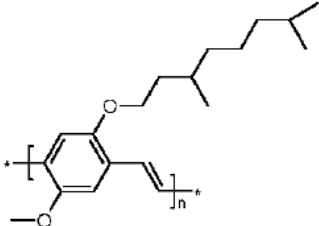
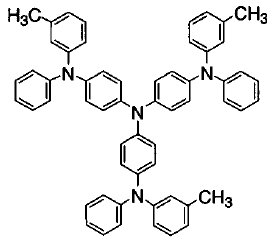
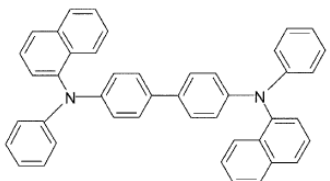
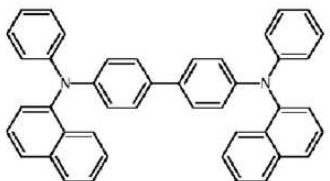
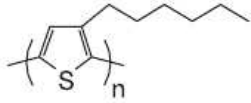
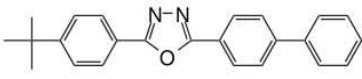
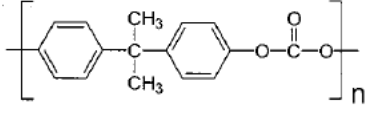
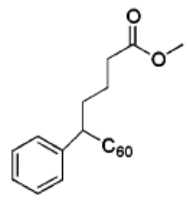
A

Tablica organskih spojeva

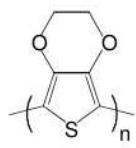
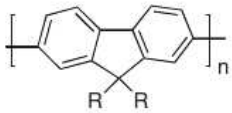
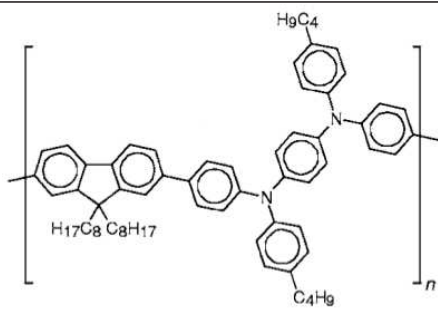
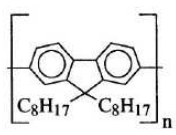
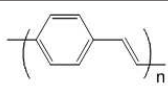
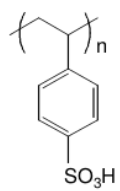
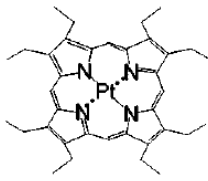
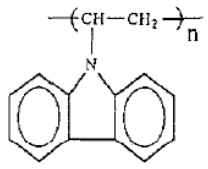
Kratica	Naziv	Strukturna formula
1T-NATA	4,4',4''-tris(<i>N</i> -(1-naphtyl)- <i>N</i> -phenyl-amino)-triphenyl-amine	
6T	α -sexithiophene	
Alq ₃	aluminium-triquinolate; tris(8-hydroxy-quinolinato)aluminium	
BCP	2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline; bathocuproine	
BPPC	bisphenol- <i>A</i> -polycarbonate	
BT	poly(9,9-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole)	

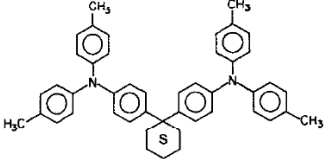
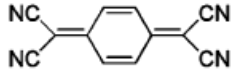
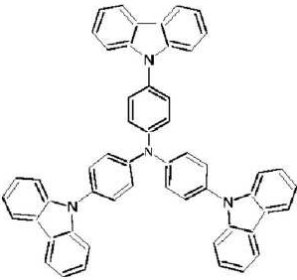
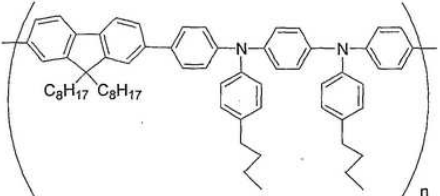
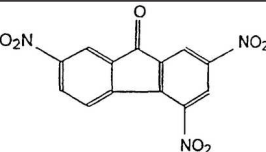
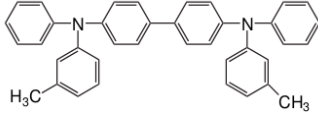
DODATAK A. TABLICA ORGANSKIH SPOJEVA

Kratica	Naziv	Strukturna formula
CN-MEH-PPV	poly-[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)]-1,4-(1-cyanovinylene)-phenylene	
CuPc, ZnPc	copper-phthalocyanine; zinc-phthalocyanine	
DCBP	4,4'-bis(carbazol-9yl)-biphenyl	
F ₄ -TCNQ	tetrafluoro-tetracyano-quinodimethane	
F8	poly(9,9-dioctylfluorene)	
F8BT	poly(9,9'-dioctylfluorene-co-benzothia-diazole)	
Ir(ppy) ₃	tris(phenylpyridine)-iridium	

Kratika	Naziv	Strukturna formula
MDMO-PPV	poly(2-methoxy-5-(3,7-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene)	
<i>m</i> -MTDATA	4,4',4''-tris[N,-3(3-methylphenyl)-N-phenylamino]triphenyl amine	
NPB	N,N'-diphenyl-bis(1-naphthyl)(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine	
α -NPD	4,4'-bis[N-(1-naphthyl)-N-phenylamino]-biphenyl	
P3HT	poly(3-hexylthiophene)	
PBD	2-(4-Biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole	
PC	bisphenol-A-polycarbonate	
PCBM	1-(3-Methoxycarbonyl)propyl-1-phenyl-(6,6)C ₆₀	

DODATAK A. TABLICA ORGANSKIH SPOJEVA

Kratica	Naziv	Strukturna formula
PEDOT	poly(ethylenedioxythiophene)	
PF	poly(9,9-dialkylfluorene)	
PFB	poly[9,9'-dioctylfluorene-co-bis- <i>N,N'</i> -(4-butylphenyl)-bis- <i>N,N'</i> -phenyl-1,4-phenylenediamine]	
PFO	poly(9,9-dioctylfluorene)	
PPV	Poly- <i>p</i> -phenylenvinylene	
PSS	polystyrenesulphonate	
PtOEP	2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-21 <i>H</i> ,23 <i>H</i> -porphine platinum	
PVK	poly(<i>N</i> -vinylcarbazole)	

Kratica	Naziv	Strukturna formula
TAPC	1,1-bis(di-4-tolylamino-phenyl)cyclohexane	
TCNQ	Tetracyanoquinodimethane	
TCTA	4,4',4''-tris(carbazol-9-yl)-triphenylamine	
TFB	poly(9,9-dioctylfluorene-co-N-(4-butylphenyl)diphenylamine)	
TNF	2,4,7-trinitro-9-fluorenone	
TPD	<i>N,N'</i> -diphenyl-bis(3-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine	

B

Stacionarni transport na neuređenom lancu

U ovom dodatku izvesti ćemo izraze za koncentracije, n_i , pri stacionarnom toku u energijski neuređenom jednodimenzionalnom sustavu.

Krenimo od jednadžbe (2.16), u njenom linearnom obliku,

$$j = P_i \cdot \left(n_i - n_{i+1} \exp \left(-\frac{E_i - E_j + eFa}{T} \right) \right). \quad (\text{B.1})$$

Ovdje smo upotrijebili princip mikroravnoteže, i skratili zapis vjerojatnosti preskoka, $P_{i,i+1} \rightarrow P_i$. Jednadžba (B.1) nam daje rekurzijско pravilo za određivanje koncentracije n_{i+1} iz koncentracije n_i . Provrtimo li to rekurzijско pravilo i puta, dobiti ćemo koncentraciju na čvorištu i izraženu pomoću koncentracije na nekom čvorištu 0, i ukupne struju j :

$$\begin{aligned} n_i &= e^{\frac{E_{i-1} - E_i}{T}} q \left(-\frac{j}{P_{i-1}} + e^{\frac{E_{i-2} - E_{i-1}}{T}} q \left(-\frac{j}{P_{i-2}} + \dots + e^{\frac{E_0 - E_1}{T}} q \left(-\frac{j}{P_0} + n_0 \right) \dots \right) \right). \\ &= n_0 \prod_{j=0}^{i-1} \left(q e^{\frac{E_j - E_{j+1}}{T}} \right) - j \sum_{j=0}^{i-1} \frac{1}{P_j} \prod_{k=j}^{i-1} \left(q e^{\frac{E_k - E_{k+1}}{T}} \right) \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

U izrazu smo s q označili faktor pada napona preko udaljenosti a u eksponentu, $q \equiv \exp(eFa/T)$. Pretpostaviti ćemo pad potencijala u smjeru povećanja indeksa i : $eFa > 0$, što znači i $q > 1$. Produkti eksponencijalnih funkcija se mogu skratiti,

$$\prod_{k=j}^i q \exp \left(\frac{E_k - E_{k+1}}{T} \right) = q^{i-j+1} \exp \left(\frac{E_j - E_{i+1}}{T} \right). \quad (\text{B.3})$$

DODATAK B. STACIONARNI TRANSPORT NA LANCU

Ukupni izraz se tako pojednostavljuje:

$$n_i = q^i e^{-E_i/T} \left(n_0 e^{E_0/T} - j \sum_j^{i-1} \frac{q^{-j}}{P_j} e^{E_j/T} \right). \quad (\text{B.4})$$

U ovom trenutku možemo nastaviti u dva smjera: (I) pretpostaviti beskonačno dugačak lanac; i (II) pretpostaviti konačan lanac s periodičkim rubnim uvjetima (prsten).

(I) Beskonačno dugačak lanac je idealizirana situacija, koja nam ne daje mogućnost konkretnih brojčanih izračuna, no izraz (2.19) se može transformirati u oblik, neovisan o proizvoljnom izboru nulte pozicije, koji će nam u poglavlju 4 poslužiti kao polazište za ocjenu efektivne temperature elektronskog ansambla u 1D sistemu. Pogledamo li izraz (2.19) u $i \rightarrow \infty$ granici, vidimo da će koncentracija n_i divergirati zbog, o polju ovisnog, faktora q^i , jer je po pretpostavci $q > 1$. Uvjet konačnih koncentracija, $n_{i \rightarrow \infty} < \infty$, biti će zadovoljen samo ako izraz unutar zagrade u jednadžbi (B.4) teži nuli u $i \rightarrow \infty$ granici. Izjednačavanjem s nulom dobijamo n_0 izražen preko j , a njegovim uvrštavanjem natrag u (B.4) i izraz za neki općeniti n_i ,

$$n_i = j e^{-E_i/T} \sum_{j=i+1}^{\infty} \frac{q^{i-j}}{P_j} e^{E_j/T}. \quad (\text{B.5})$$

Izraz (B.5) je zapravo raspletena rekurzija (B.1) od pozicije i do neke daleke pozicije u smjeru polja.

(II) Pretpostavimo li periodičan lanac konačnog broja čvorišta L , možemo naći izraz za koncentracije i za mobilnost, u zatvorenom obliku. Periodičnost znači da je čvorište L identično čvorištu 0. Uvrstimo $i = L$ u jednadžbi (2.19), i dobijamo izraz za $n_L = n_0$,

$$n_0 = j \frac{\sum_{j=0}^{L-1} e^{E_j/T} q^{-j} / P_j}{e^{E_0/T} (1 - q^{-L})}. \quad (\text{B.6})$$

Iz ovog izraza možemo, zbog translacione simetrije, direktno zaključiti izraz za općeniti n_i ,

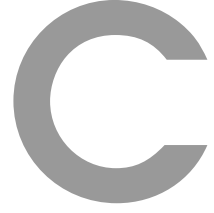
$$n_i = j \frac{\sum_{j=0}^{L-1} e^{E_j/T} q^{i-j-L\theta(i-j)} / P_j}{e^{E_i/T} (1 - q^{-L})}, \quad (\text{B.7})$$

gdje nam je $\theta(i-j)$ funkcija koraka, jednaka jedinici za $i-j$ strogo veći od nule, iščezavajuća u suprotnom. Mobilnost ćemo dobiti ako nađemo srednju koncen-

traciju, $\langle n \rangle = \sum_i n_i / L$:

$$\mu = \frac{a_j}{\langle n \rangle F} = \frac{L(1 - q^{-L})}{F \sum_{j=0}^{L-1} \frac{1}{P_j} \sum_{i=0}^{L-1} e^{\frac{E_j - E_i}{T}} q^{i-j - L\theta(i-j)}}. \quad (\text{B.8})$$

Odaberemo li neku konkretnu konačnu realizaciju energijskog nereda, i specifičan izbor vjerojatnosti preskoka, izraze (B.7) i (B.8) ćemo lako moći i brojčano izvrijediti.



Vremenski korak u implicitnoj metodi

C.1 Implicitni korak za jednodimenzionalni sistem

U jednodimenzionalnom slučaju, u granici prvih susjeda, jednačba (2.23) postaje

$$\Delta n_i = \Delta t ((n_{i-1} + \Delta n_{i-1})P_{i-1,i} - (n_i + \Delta n_i)(P_{i,i-1} + P_{i,i+1}) + (n_{i+1} + \Delta n_{i+1})P_{i+1,i}). \quad (\text{C.1})$$

Ovdje smo ispustili vremensku ovisnost u koncentracijama: $n_i \equiv n_i(t)$. Neka imamo konačan lanac od N čvorišta, koji može, ali ne mora, biti periodičan, tj. prsten. Sistem jednačbi se može zapisati u matričnom obliku $\mathbf{A}\Delta\mathbf{n} = \mathbf{r}$, gdje je matrica \mathbf{A} ciklička tridijagonalna,¹

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} b_0 & c_0 & & & & & a_0 \\ a_1 & b_1 & c_1 & & & & \\ & a_2 & b_2 & c_2 & & & \\ & & \dots & \dots & \dots & & \\ & & & \dots & \dots & \dots & \\ & & & & a_{N-2} & b_{N-2} & c_{N-2} \\ c_{N-1} & & & & a_{N-1} & b_{N-1} & \end{pmatrix}. \quad (\text{C.2})$$

Elementi matrice \mathbf{A} , i vektora \mathbf{u} , su

$$a_i = -\Delta t P_{i-1,i}, \quad (\text{C.3})$$

¹U tridijagonalnoj matrici samo su elementi na glavnoj dijagonali i odmah uz nju različiti od nule. Kod cikličke tridijagonalne matrice, dva dodatna elementa, u lijevom donjem i desnom gornjem kutu, ne iščezavaju.

DODATAK C. VREMENSKI KORAK U IMPLICITNOJ METODI

$$b_i = 1 + \Delta t (P_{i,i-1} + P_{i,i+1}) = 1 - (a_i + c_i), \quad (\text{C.4})$$

$$c_i = -\Delta t P_{i+1,i}, \quad (\text{C.5})$$

$$u_i = \Delta t (n_{i-1} P_{i-1} - n_i (P_{i,i-1} + P_{i,i+1}) + n_{i+1} P_{i+1,i}). \quad (\text{C.6})$$

Ako je sustav otvoren, tj. ako ima odvojene krajeve $i = 0$ i $i = N - 1$, jednadžba (C.1) će za rubna čvorišta biti trivijalno izmijenjena.² Elementi a_0 i c_{N-1} su tada jednaki nuli, a matrica \mathbf{A} postaje obična tridijagonalna. Sustav jednadžbi se u tom slučaju može riješiti brzim algoritmom rekurzije i supstitucije. Ciklički sustav se pak može svesti na rješavanje dva obična tridijagonalna sustava, pomoću tzv. Sherman-Morrisonove formule. Oba algoritma dokumentirana su u Numeričkim Receptima. [116] Vrijeme potrebno za njihovo izvršavanje raste linearno s veličinom sustava N , što ih čini brzima u usporedbi s algoritmima za rješavanje složenijih sustava jednadžbi. MOLED program [44] koristi opisanu implicitnu metodu za evoluciju linearnog 1D problema.

Što ako umjesto linearnog problema, (C.1), imamo njegovu nelinearnu verziju, s istomjesnim odbijanjem, jed. (2.14)? Uvrštavanjem budućih koncentracija u glavnu jednadžbu dobijamo na sistem jednadžbi po Δn_i koji sadrži i kvadratne članove oblika $(\Delta n_i)^2$ i $\Delta n_i \Delta n_{i+1}$. Ako ih možemo zanemariti ostaje nam linearan sistem jednadžbi prethodnog oblika, $\mathbf{A}\Delta\mathbf{n} = \mathbf{u}$, sada s drugačijim koeficijentima:

$$a_i = -\Delta t ((1 - n_i) P_{i-1,i} + n_i P_{i,i-1}), \quad (\text{C.7})$$

$$b_i = 1 + \Delta t ((1 - n_{i-1}) P_{i,i-1} + n_{i-1} P_{i-1,i}) \\ + \Delta t ((1 - n_{i+1}) P_{i,i+1} + n_{i+1} P_{i+1,i}), \quad (\text{C.8})$$

$$c_i = -\Delta t ((1 - n_i) P_{i+1,i} + n_i P_{i,i+1}), \quad (\text{C.9})$$

$$u_i = \Delta t (n_{i-1} (1 - n_i) P_{i-1} + n_{i+1} (1 - n_i) P_{i+1,i}) \\ - \Delta t n_i ((1 - n_{i-1}) P_{i,i-1} + (1 - n_{i+1}) P_{i,i+1}). \quad (\text{C.10})$$

Linearizacija jednadžbi s istomjesnim odbijanjem korištena je u programu za trodimenzionalnu simulaciju uređaja, VREVUR, s tim da je lineariziran ekvivalentni, no jednostavniji sustav jednadžbi. Umjesto promjena Δn_i , računati su implicitno prijenosi naboja između čvorišta (nazovimo ih ‘strujama’): $\Delta n_i = J_{i-1} - J_i$, gdje je J_i naboj prenesen s čvorišta i na $i + 1$ u danom vremenskom koraku. U eksplicitnoj metodi J_i bi bio direktno izvrijednjen,

$$J_i = \Delta t (n_i (1 - n_{i+1}) P_{i,i+1} - n_{i+1} (1 - n_i) P_{i+1,i}). \quad (\text{C.11})$$

²Možemo jednostavno postulirati $P_{-1,0} = P_{0,-1} = 0$ i $P_{N-1,N} = P_{N,N-1} = 0$.

C.1. IMPLICITNI KORAK ZA JEDNODIMENZIONALNI SISTEM

Impliciranje se sastoji u zamjeni koncentracija na desnoj strani jednadžbe s njihovim budućim vrijednostima $n_i \rightarrow n_i + \Delta n_i = n_i + J_{i-1} - J_i$. Rezultirajući sustav jednadžbi $\mathbf{AJ} = \mathbf{u}$ ima jednak broj nepoznanica,³ ali znatno jednostavnije koeficijente, s manje različitih članova koje prethodno treba izvrijedniti:

$$a_i = -\Delta t ((1 - n_{i+1})P_{i,i+1} + n_{i+1}P_{i+1,i}), \quad (\text{C.12})$$

$$b_i = 1 - (a_i + c_i), \quad (\text{C.13})$$

$$c_i = -\Delta t ((1 - n_i)P_{i+1,i} + n_iP_{i,i+1}), \quad (\text{C.14})$$

$$u_i = \Delta t (n_i(1 - n_{i+1})P_{i,i+1} - n_{i+1}(1 - n_i)P_{i+1,i}). \quad (\text{C.15})$$

Stroga analiza stabilnosti ovog algoritma, na ‘bježanje’ koncentracija n_i izvan intervala $0 < n_i < 1$, nije provedena, no praktični testovi su pokazali da je *izrazito* stabilan. Čak i u slučajevima jakog nereda, kad je koncentracija nosioca na nekim čvorištima-zamkama blizu jedinice, algoritam ‘podnosi’ korištenje vremenskih koraka, Δt , desecima, pa i stotinama, puta veće od graničnog uvjeta za stabilnost eksplicitnog algoritma, jed. (2.22).

Jedno, ne nužno strogo, objašnjenje stabilnosti možemo ponuditi ako potražimo alternativni kriterij stabilnosti, analogan jednadžbi (2.22). Usporedimo zanezarene, kvadratne, članove u jednadžbi za implicitnu evoluciju, sa zadržanim, linearnim, članovima. Kvadratni članovi su oblika $\Delta n_i \Delta n_{i\pm 1} P_{i\pm 1,i} \Delta t$, dok su linearni oblika Δn_i i $\Delta n_i (P_{i,i\pm 1}(1 - n_{i\pm 1}) + P_{i\pm 1,i}n_{i\pm 1}) \Delta t$.⁴ Postavimo li zahtjev da kvadratni članovi moraju biti manji od odgovarajućih linearnih, dobijamo nejednakosti

$$|P_{i\pm 1,i} \Delta n_{i\pm 1}| < P_{i,i\pm 1}(1 - n_{i\pm 1}) + P_{i\pm 1,i}n_{i\pm 1} \quad (\text{C.16})$$

i

$$\Delta t < \frac{1}{|P_{i\pm 1,i} \Delta n_{i\pm 1}|}. \quad (\text{C.17})$$

Uvjeti (C.16) i (C.17) se mogu spojiti u *jači* uvjet na Δt , koji se, uz pomak u indeksima, može zapisati kao

$$\Delta t < \frac{1}{P_{i\pm 1,i}(1 - n_i) + P_{i,i\pm 1}n_i}. \quad (\text{C.18})$$

³U slučaju zatvorenog lanca. Ako je lanac otvoren, broj jednadžbi u ‘strujnom’ sustavu je manji za jedan.

⁴Tu su i članovi koji možemo dobiti zamjenama $P_{i\pm 1,i} \rightarrow P_{i,i\pm 1}$, $n_{i\pm 1} \rightarrow n_i$ i $n_i \rightarrow n_{i\pm 1}$. Uvjetovanje malih kvadratnih članova, proizvodi nejednakosti analogne (C.16). Identični članovi će se proizvesti oba uvjeta, (C.16) i (C.17), u ‘susjednoj’ jednadžbi iz sustava, tako da su ‘uračunati’ u konačni uvjet (C.18).

Kako su koncentracije unutar intervala od 0 do 1, uvjet (C.18) daje višu granicu na vremenski korak Δt , od uvjeta stabilnosti eksplicitne metode, jed. (2.22). Velike vjerojatnosti preskoka P_{ij} će, u pravilu, odgovarati skokovima u duboka stanja-zamke, u kojima možemo očekivati veliku koncentraciju nosioca, stoga i malu vrijednost faktora $(1 - n_j)$. Slično možemo očekivati da će veliki P_{ij} biti povezan s malim n_i . Stoga granični Δt određen uvjetom (C.18) može biti znatno veći od granične vrijednosti dane s jed. (2.22).

C.2 Evolucija trodimenzionalne glavne jednadžbe ‘po smjerovima’

Za linearni problem, u granici skokova među prvim susjedima, jed. 2.11, algoritam za evoluciju po smjerovima je slijedeći:

- Riješimo implicitni sistem ‘u x smjeru’, za svaki par (y, z) :

$$\begin{aligned} \Delta n_{x,y,z}/\Delta t = & (n_{x-1,y,z} + \Delta n_{x-1,y,z}) P_{(x-1,y,z) \rightarrow (x,y,z)} \\ & + (n_{x+1,y,z} + \Delta n_{x+1,y,z}) P_{(x+1,y,z) \rightarrow (x,y,z)} \\ & - (n_{x,y,z} + \Delta n_{x,y,z}) \left(P_{(x,y,z) \rightarrow (x-1,y,z)} + P_{(x,y,z) \rightarrow (x+1,y,z)} \right), \end{aligned} \quad (\text{C.19})$$

i osvježimo koncentracije: $n_{x,y,z} \longrightarrow n_{x,y,z} + \Delta n_{x,y,z}$.

- Nastavimo ‘u y smjeru’, za svaki par (x, z) :

$$\begin{aligned} \Delta n_{x,y,z}/\Delta t = & (n_{x,y-1,z} + \Delta n_{x,y-1,z}) P_{(x,y-1,z) \rightarrow (x,y,z)} \\ & + (n_{x,y+1,z} + \Delta n_{x,y+1,z}) P_{(x,y+1,z) \rightarrow (x,y,z)} \\ & - (n_{x,y,z} + \Delta n_{x,y,z}) \left(P_{(x,y,z) \rightarrow (x,y-1,z)} + P_{(x,y,z) \rightarrow (x,y+1,z)} \right), \end{aligned} \quad (\text{C.20})$$

i osvježimo koncentracije: $n_{x,y,z} \longrightarrow n_{x,y,z} + \Delta n_{x,y,z}$.

- Završimo sa ‘ z smjerom’, za svaki par (x, y) :⁵

$$\begin{aligned} \Delta n_{x,y,z}/\Delta t = & (n_{x,y,z-1} + \Delta n_{x,y,z-1}) P_{(x,y,z-1) \rightarrow (x,y,z)} \\ & + (n_{x,y,z+1} + \Delta n_{x,y,z+1}) P_{(x,y,z+1) \rightarrow (x,y,z)} \\ & - (n_{x,y,z} + \Delta n_{x,y,z}) \left(P_{(x,y,z) \rightarrow (x,y,z-1)} + P_{(x,y,z) \rightarrow (x,y,z+1)} \right), \end{aligned} \quad (\text{C.21})$$

i osvježimo koncentracije, $n_{x,y,z} \longrightarrow n_{x,y,z} + \Delta n_{x,y,z}$.

⁵Kod dvodimenzionalne rešetke ovaj korak se preskače.

C.2. EVOLUCIJA TRODIMENZIONALNE GLAVNE JEDNADŽBE 'PO SMJEROVIMA'

Počevši od koncentracija $n_{x,y,z}(t)$, nakon prolaska kroz algoritam dobiti ćemo koncentracije nakon vremenskog koraka Δt , $n_{x,y,z}(t+\Delta t)$. Na identičan način može se riješiti nelinearni problem. Broj računskih operacija, potrebnih za rješavanje jednodimenzionalnog problema, raste linearno broju čvorišta na lancu. Ukupan broj jednodimenzionalnih sustava-lanaca u pojedinom smjeru dan je produktom dimenzija rešetke u ostala dva smjera. Tako ukupni broj operacija, za rešetku dimenzija $L_x \times L_y \times L_z$, raste s brojem čvorišta, $L_x L_y L_z$. Dakle, računski trošak za jedan evolucijski korak se skalira linearno s volumenom sustava koji simuliramo.

Brzina simulacije, ako ju mjerimo ne brojem izvršenih koraka već prevaljenim vremenom u simulaciji, ovisi i o veličini samog vremenskog koraka Δt . Kako smo ranije napomenuli (str. 61), karakteristična vremenska skala za veličinu koraka je inverz maksimalne vjerojatnosti preskoka, P_{max}^{-1} .⁶ Preciznost implicitne metode, i njena stabilnost u slučaju lineariziranog problema s istomjesnim odbijanjem, određena je omjerom $\Delta t/P_{max}^{-1}$. Ako razdijelimo problem evolucije raspodjele naboja u trodimenzionalnoj rešetci na rješavanje implicitnih problema po lancima, preciznost rješenja svakog od jednodimenzionalnih problema biti će određena omjerom Δt s maksimalnom vjerojatnošću skoka po pojedinom lancu, nazovimo ju $P_{max,i}$. Za sustave kod kojih je vjerojatnost P_{ij} dana Miller-Abrahamovim izrazom, jed. 1.7, vjerojatnost skoka s energijski višeg čvorišta na niže ne ovisi o energijskoj razlici, pa će maksimalne vjerojatnosti na svim lancima biti jednake. No ako koristimo, fizikalno opravdaniji, dijabatski ili simetrični izraz, jed. 1.8 i 1.9, kod kojih vjerojatnost skoka sa čvorišta više na čvorište niže energije raste *eksponencijalno* s energijskom razlikom, raspodjela maksimalnih vjerojatnosti po lancima ovisit će o svojstvima energijskog nereda. Tada možemo očekivati da će neko od malobrojnih, dubokih, stanja-zamki određivati maksimalnu vrijednost vjerojatnosti P_{ij} . To znači da će svi lanci u rešetci na kojima nema energijski dubokih čvorišta biti 'preprecizno' ili 'prestabilno' osvježavani, dok program oprezno simulira dinamiku upadanja i izlaženja elektrona iz zamki.

Stoga je, s željom da se zadrži zadovoljavajuća razina preciznosti a ubrza simulacija, gore predstavljeni ADI algoritam implementiran u trodimenzionalnu simulaciju uređaja 'VREVUR' u izmijenjenom, unaprijeđenom obliku. U novom algoritmu prvo nalazimo maksimalne vjerojatnosti preskoka u svim lancima (indeksirajmo ih s i), $P_{max,i}$, te maksimalnu među njima $P_{max} = \max_i(P_{max,i})$. Za

⁶Točnije, u pitanju je maksimalna vrijednost sume $P_{ij} + P_{ji}$. Za veliku energijsku razliku među čvorištima i i j to je praktički jednako $\max(P_{ij}, P_{ji})$. Iako se u nastavku teksta radi jednostavnosti govori o individualnoj maksimalnoj vjerojatnosti, podrazumijeva se - i u algoritmu jest korištena - suma $P_{ij} + P_{ji}$.

DODATAK C. VREMENSKI KORAK U IMPLICITNOJ METODI

svaki lanac se odredi prirodni broj m_i , jednak $\log_2(P_{max}/P_{max,i})$ zaokruženom nadolje. Lanac i se, dakle, može evoluirati s 2^{m_i} puta većim vremenskim korakom, i 2^{m_i} puta *rjeđe*, od lanca kojeg je zapala maksimalna od maksimalnih vjerojatnosti, P_{max} , bez smanjenja preciznosti/stabilnosti. Algoritam uzastopce prolazi kroz sve lance evoluirajući one s $m_i = 0$ svaki put, one s $m_i = 1$ svaki drugi put, one s $m_i = 2$ svaki četvrti put, itd., koristeći pritom odgovarajuću vrijednost vremenskog koraka za svakog od njih.⁷ Ovisno o izraženosti energijskog nereda, ovakvim ‘redom vožnje’ lanaca brzina simulacije se može povećati i do 20 puta.

⁷Dodatna tehnikacija: nakon evaluacije logaritama algoritam dodatno ‘reže’ vrijednosti m_i uvjetom da barem polovica lanaca ima istu, maksimalnu vrijednost $m_{i,max}$. uvjet osigurava da većina lanaca ipak bude osvježavana jednakom učestalošću.

D

Algoritmi korišteni u simulaciji uređaja

U ovom dodatku razrađuju se detalji koraka, naznačenih u dijelu 2.2.3, na strani 64, kroz koje jednodimenzionalni kod, MOLED, i trodimenzionalni kod, VRE-VUR, prolaze pri simulaciji uređaja

D.1 Transport unutar filma

U MOLED programu, organski film je predstavljen lancem čvorišta. Čvorišta se identificiraju s pojedinim jednomolekulskim slojevima filma. U lancu nije prisutan energijski nered; energijska razlika među čvorištima određena je samo razlikom potencijala, $U(x) - U(x + a)$. Koriste se efektivne vjerojatnosti preskoka, izvedene iz izmjerene mobilnosti u materijalu. Konkretno, vjerojatnosti preskoka imaju formalno simetrični oblik, ali s energijski ovisnim prefaktorom:

$$P_{i,i+1} = \Omega(U(i \cdot a) - U((i + 1) \cdot a)) \exp\left(\frac{U(i \cdot a) - U((i + 1) \cdot a)}{2T}\right), \quad (\text{D.1})$$

$$P_{i+1,i} = P_{i,i+1} \exp\left(-\frac{U(i \cdot a) - U((i + 1) \cdot a)}{T}\right). \quad (\text{D.2})$$

Prefaktor $\Omega(\Delta U)$ određen je uvjetom da se, za homogeni pad potencijala, replicira izmjerena ovisnost mobilnosti $\mu(F)$,

$$\Omega(\Delta U) = \mu\left(\frac{\Delta U}{a}\right) \frac{\Delta U}{2a^2 \sinh\left(\frac{\Delta U}{2T}\right)}. \quad (\text{D.3})$$

Gornji izraz se jednostavno dobija iz jednadžbe za mobilnost u uređenom lancu sa simetričnim zakonom skakanja, $P_{i,i+1} = P_0 \exp((E_i - E_{i+1})/2T)$, koja se lako

DODATAK D. ALGORITMI U SIMULACIJI UREĐAJA

izvede iz jed. (2.18):

$$\mu_{symm} = 2aP_0 \frac{\sinh\left(\frac{eFa}{2T}\right)}{F}. \quad (D.4)$$

Opisani, efektivni, jednodimenzionalni model ipak ne može dobro simulirati učinke vezane za uhvat i oslobađanje naboja iz dubokih zamki. Program je poboljšán uvođenjem jednostavnog modela uhvata i bijega (*trap-and-release*) s distribucijom dubokih nivoa - zamki. Uz svako čvorište na lancu uvedeno je N dodatnih formalnih čvorišta koje predstavljaju duboka stanja (vidi sliku 2.6). Svako od njih karakterizirano je svojom energijom $-E_j$, iskazanom u odnosu na prosječnu, transportnu energiju elektrona (tj. energijski nivo čvorišta na lancu s kojim je povezano), gustoćom stanja c_j (u jedinicama a^{-3}), te udarnim presjekom za uhvat elektrona σ_j (u jedinicama a^2). Jednadžba za vremensku promjenu koncentracije ‘slobodnih’ elektrona, van zamki, (2.29), će dobiti dodatne članove, koji opisuju uhvat u zamke i bijeg iz njih,

$$\left(\frac{dn_i}{dt}\right)_{trap} = \dots - \sum_{j=1}^N \sigma_j \Omega(0) \exp\left(\frac{E_j}{2T}\right) \left(n_i (c_j - n_{ij}) - n_{ij} \exp\left(-\frac{E_j}{T}\right)\right). \quad (D.5)$$

U gornjoj jednadžbi, n_{ij} predstavlja koncentraciju elektrona u zamkama s energijom $-E_j$ u sloju i . Faktor $(c_j - n_{ij})$, u članu koji predstavlja uhvat elektrona, onemogućuje punjenje zamki iznad njihovog ‘kapaciteta’, c_j . Za bijeg iz zamki takav faktor, $(1 - n_i)$, nije potreban, jer se pretpostavlja da je koncentracija slobodnih elektrona mala.¹ Evolucija koncentracije zatočenih elektrona, n_{ij} , određena je jednostavnijom glavnom jednadžbom,

$$\frac{dn_{ij}}{dt} = \sigma_j \Omega(0) \exp\left(\frac{E_j}{2T}\right) \left(n_i (c_j - n_{ij}) - n_{ij} \exp\left(-\frac{E_j}{T}\right)\right). \quad (D.6)$$

Jednadžbe (D.5) i (D.6) se evoluiraju implicitnom metodom u zasebnom koraku (pristup razdiobe operatora). Lako se izvede jednadžba za promjene Δn_{ij} ,

$$\Delta n_{ij} = a_i \left(\frac{n_i + \sum_i a_i b_i}{1 + \sum_i a_i} - b_i \right), \quad (D.7)$$

gdje su a_i i b_i dani kao

$$a_i = \frac{\Delta t \Omega(0) \exp(E_j/2T) (c_j - n_{ij})}{1 + \Delta t \Omega(0) \exp(E_j/2T) (n_i + \exp(-E_j/T))} \quad (D.8)$$

¹Efektivne gustoće ‘slobodnih’ elektrona koje se pojavljuju u simulacijama MOLED-om su unutar intervala $10^{-5} - 10^{-2}$. [43]

i

$$b_i = \frac{n_{ij} \exp(-E_j/T)}{c_j - n_{ij}}. \quad (\text{D.9})$$

Trodimenzionalna simulacija, VREVUR, tretira duboka stanja kao i sva ostala, koristeći algoritam opisan na str. 212. Simulira se rešetka dimenzija $L_x \times L_\perp \times L_\perp$, gdje je L_x debljina filma u jedinicama konstante rešetke. U smjerovima okomitim na x smjer vrijede periodički rubni uvjeti, što znači da simulirana kutija predstavlja ponavljajući dio mnogo šireg tankoslojnog uređaja, iste debljine L_x .

D.2 Elektrostatski potencijal

Elektrostatski potencijal se u jednodimenzionalnoj i u trodimenzionalnoj simulaciji računa na sličan način. U obje simulacije postoje elektrode koje funkcioniraju kao spremnici naboja. Uzima se da su električno polje i potencijal funkcije isključivo dubine x , pa se računaju diskretnom integracijom Poissonove jednačbe,

$$F_i = \frac{e}{a^2 \epsilon} \left(n_0 + \sum_{j=1}^{i-1} n_j + \frac{1}{2} n_i \right), \quad (\text{D.10})$$

$$U_i = a \sum_{j=1}^i F_j. \quad (\text{D.11})$$

F_i i U_i označavaju polje i potencijal na dubini $x_i = i \cdot a$. U jednodimenzionalnom slučaju n_i je *ukupna* koncentracija i slobodnih i zatočenih naboja na poziciji i . n_0 je efektivna koncentracija nosioca na elektrodi, $n_0 = \sigma_0/ea$. U trodimenzionalnom slučaju n_i je prosječna koncentracija elektrona u ravnini $x = i$,

$$n_i = L_\perp^{-2} \sum_{y,z=1}^{L_\perp} n_{x=i,y,z}. \quad (\text{D.12})$$

Ovakav izračun, u aproksimaciji srednje koncentracije, konzistentan je s postavkom da se simulirana rešetka ponavlja u y i z smjerovima. n_i će, u tom slučaju, biti srednja gustoća naboja u beskonačnoj ravnini (jednomolekularnom sloju) na dubini $x = i$. Ovakav aproksimativan, jednodimenzionalni, pristup pokriva najznačajnije učinke gomilanja prostornog naboja.

D.3 Elektrode i injekcija naboja

Elektrode, i njihov kontakt s organskim filmom, u model ulaze kroz ovisnost injekcijske struje o jakosti polja na elektrodi (injekcijska karakteristika). Eksperi-

DODATAK D. ALGORITMI U SIMULACIJI UREĐAJA

mentalni rezultati ukazuju na ovisnost Richardson-Schotky tipa, [180–182] u dijelu raspona vrijednosti polja,

$$j_{inj}(F) = j_0 \exp\left(\sqrt{F/F_0}\right), \quad (\text{D.13})$$

ali s koeficijentima j_0 i F_0 različitim od onih u standardnom Emtage-O’Dwyer izrazu, [183] koji odgovara injekciji iz metala u delokalizirana stanja anorganskog poluvodiča.² Teorijske analize također ukazuju na složeniju ovisnost, koja je tek aproksimativno nalik izazu (D.13). [180, 184–186] Injekcijski proces nije fokus ovog istraživanja, pa će opis njegove implementacije u simulacijske programe biti ograničen na dijelove od interesa.

MOLED je prvotno injekciju tretirao na ‘mikroskopskoj’ razini, simulirajući tuneliranje elektrona/šupljina s elektrode do neke dubine u materijalu i uzimajući u obzir zrcalni potencijal naboja. Taj pristup omogućuje realniju simulaciju injekcijskog procesa, ali je i dalje ograničene ispravnosti jer koristi jednodimenzionalni model. Uz taj mikroskopski model, implementirane su nedavno i mogućnosti korištenja postulirane injekcijske karakteristike, te idealnog, omskog, kontakta. VREVUR program tretira injekcijski proces ili kroz neku zadanu karakteristiku ili u omskoj granici. I u 1D i u 3D modelu, te smo mogućnosti implementirali na esencijalno isti način. U opisu implementacije ćemo se simbolima ograničiti na injekciju s jedne od elektroda, identificirane indeksom $i = 0$ ili $x = 0$, ali iste jednadžbe i algoritmi primjenjivi su i za suprotnu elektrodu, kojoj odgovaraju indeksi $x(= i) = L_x + 1$.

U slučaju korištenja neke specificirane injekcijske karakteristike, $j_{inj}(F)$, u jednoj dimenziji, vrijede jednadžbe

$$\frac{dn_0}{dt} = -j_{inj} \left(\frac{en_0}{a^2 \varepsilon} \right) + n_1 \nu_{back}, \quad (\text{D.14})$$

$$\frac{dn_1}{dt} = -\frac{dn_0}{dt}, \quad (\text{D.15})$$

gdje je n_0 ‘koncentracija nosioca’ na elektrodi, a n_1 koncentracija u prvom organskom sloju u uređaju. ν_{back} predstavlja vjerojatnost povratka nosioca, s udaljenosti koju predstavlja prvi monosloj u simulaciji,³ na elektrodu u jedinici vremena. Ova veličina je povezana s tzv. površinskom rekombinacijskom brzinom, $S = a\nu_{back}$, [185, 187] koja je u amorfnim poluvodičima reda 10^{-1} cm/s. [185] Jed-

²Situacija je analogna s Pool-Frenkelovom ovisnošću mobilnosti o polju u organicima, također s koeficijentima koji ne odgovaraju originalnoj teoriji o bijegu iz nabijenih zamki.

³Vidi napomenu na str. 220.

D.3. ELEKTRODE I INJEKCIJA NABOJA

nadžbe (D.14) i (D.15) se lako mogu implicitno riješiti za neki konačni vremenski korak Δt , i u lineariziranoj varijanti se rješavaju zajedno s ostalim jednadžbama za transport po lancu.

U trodimenzionalnoj varijanti injekcija se vrši u cijelu prvu ravninu, $x = 1$. Elektroda pak funkcionira kao jedinstven spremnik naboja,

$$\frac{dn_0}{dt} = -j_{inj} \left(\frac{en_0}{a^2\epsilon} \right) \frac{1}{L_{\perp}^2} \sum_{y,z} (1 - n_{x=1,y,z}) + \nu_{back} \frac{1}{L_{\perp}^2} \sum_{y,z} n_{x=1,y,z}, \quad (\text{D.16})$$

$$\frac{dn_{x=1,y,z}}{dt} = j_{inj} \left(\frac{en_0}{a^2\epsilon} \right) (1 - n_{x=1,y,z}) - \nu_{back} n_{x=1,y,z}. \quad (\text{D.17})$$

Ovaj sustav jednadžbi se implicitno rješava u odvojenom koraku od transporta unutar rešetke.

Omski kontakt je pojednostavljen, idealizirani slučaj u kojem je elektroda dovoljno ‘dobra’, u danom operacijskom režimu, da je uvijek u mogućnosti injektirati još naboja.⁴ U tom slučaju možemo reći da elektroda ostvaruje stabilnu raspodjelu naboja sa susjednim organskim slojem, u vremenima znatno kraćim od vremenske skale na kojoj se odvija skočni transport unutar organskog materijala. Takav se kontakt može definirati zahtjevom da polje na elektrodi u svakom trenutku iščezava, jer bi u suprotnom bi došlo do dodatne injekcije naboja. [37] Algoritmi u jednodimenzionalnoj i trodimenzionalnoj simulaciji balansiraju naboje na elektrodi i u susjednom organskom sloju da zadovolje taj uvjet. Kako je polje uz elektrodu direktno proporcionalno naboju na njoj (jed. (D.10)), balansiranje se svodi na neutralizaciju elektrode.

Konkretno, za injekciju elektrona s $x = 0$ elektrode, algoritam je slijedeći

- Ako je elektroda *negativno* nabijena, površinskim nabojem $-n_0$ (u jedinicama q_e/a^2), povećavamo koncentraciju elektrona u prvom monosloju za n_0 . U trodimenzionalnoj simulaciji ravnomjerno se povećava koncentracija svakog čvorišta za n_0 .⁵ Naboj na elektrodi se ‘briše’.
- Ako je elektroda *pozitivno* nabijena, površinskim nabojem n_0 , i ako je koncentracija elektrona u prvom monosloju *veća* od n_0 , odnosno, u trodimenzionalnom slučaju, ako je *srednja* koncentracija, $n_{x=1}$ (jed. (D.12)), *veća* od n_0 , onda se u jednodimenzionalnom slučaju koncentracija prvog monosloja

⁴Elektroda može omogućiti *omsku* injekciju *jedne* vrste naboja. Elektroda koja u neki materijal dobro injektira elektrone, *neće*, promijenimo li polaritet vanjskog napona, dobro injektirati šupljine.

⁵Osim ako bi time neko od čvorišta prešlo jediničnu koncentraciju - tada dozvoljavamo pre-raspodjelu među čvorištima.

DODATAK D. ALGORITMI U SIMULACIJI UREĐAJA

smanjuje za n_0 , a u trodimenzionalnom se koncentracija svakog od čvorišta u prvom monosloju proporcionalno smanjuje za udio $n_0/n_{x=1}$. Naboj na elektrodi se ‘briše’.

- Ako je elektroda *pozitivno* nabijena, površinskim nabojem n_0 , i ako je koncentracija elektrona u prvom monosloju *manja* od n_0 , odnosno, u trodimenzionalnom slučaju, ako je *srednja* koncentracija, $n_{x=1}$, manja od n_0 , sav naboj iz prvog monosloja se uklanja, a naboj na elektrodi se mijenja za iznos $-n_{x=1}$.

Treba napomenuti da kod algoritama koji repliciraju neku injekcijsku karakteristiku ili simuliraju idealni omski kontakt, prvi organski sloj, tj. prvo čvorište u lancu ili prva ravnina u rešetki, ne predstavlja nužno realni sloj molekula najbližih elektrodi, budući da je injekcijski proces, u koji je uključeno nekoliko bliskih molekulskih slojeva,⁶ sveden na efektivni proces u kojem sudjeluje samo jedan organski monosloj. Stoga taj sloj treba predočavati kao aproksimant *nekoliko* (~ 5) molekulskih slojeva bliskih elektrodi.

D.4 Vanjski krug

Pretpostavljamo da uređaj radi u istosmjernom (DC) režimu, pod stalnim naponom U_0 . Ako je na početku simulacijskog koraka napon na uređaju odgovarao toj vrijednosti, nakon pomicanja naboja unutar organskog materijala, injekcije naboja s elektrode i apsorpcije naboja na suprotnoj elektrodi, napon će se promijeniti na neku vrijednost U' . Preostali dio koji treba izračunati unutar vremenskog koraka Δt jest prijenos naboja s jedne elektrode na drugu kroz vanjski krug. Ako je razlika u ukupnom naponu na početku koraka i na kraju jednaka $\Delta U = U' - U_0$, količina naboja, $\Delta n = e\Delta\sigma/a^2$, koju treba prenijeti da bi napon na uređaju ostao jednak U_0 dana je s

$$\frac{\Delta U}{L_x a} = \Delta F = \frac{e\Delta n}{a^2 \varepsilon}. \quad (\text{D.18})$$

⁶U Richardson-Schotky, odnosno Emtage-O’Dwyer, modelu naboj, da bi se uspješno injektirao, treba svladati potencijalnu barijeru koju stvara njegova vlastita zrcalna slika. Maksimum te barijere je na udaljenosti $r = \sqrt{e/16\pi\varepsilon F}$ od elektrode. Za polje od 1 MV/cm ta je udaljenost oko 1 nm.

D.4. VANJSKI KRUG

Struja u vanjskom krugu, po jedinici površine uređaja, biti će $j = \frac{e}{a^2} \frac{\Delta n}{\Delta t}$. Ako uračunamo i otpor u vanjskom krugu, R , jednačba za Δn postaje

$$\frac{U' - U_0 + jRA}{L_x a} = \frac{e\Delta n}{a^2 \varepsilon}, \quad (\text{D.19})$$

gdje je A ukupna površina tankog filma pod elektrodama.

E

Stvaranje nereda

U svim radovima, koji su u pozadini ove dizertacije, rješavani su problemi uglavnom u prisutnosti gausijanskog koreliranog nereda. Više je načina kako ostvariti korelacije u neuređenim energijama. Jedna metoda je, krenuvši od prethodno nekoreliranih energija, ‘glačanjem’ nereda uvesti korelacije u sustav. Time se stvara energijski neuređeni sistem s korelacijama ograničenog dosega, koji odgovara širini maske koja služi za glačanje. Druga metoda, za konstrukciju nereda s dugodosežnim $\sim 1/r$ korelacijama, je računanjem električnog potencijala mnoštva orijentacijski neuređenih dipola. Opisati ćemo ukratko te korištene tehnike.

Kod koreliranja glačanjem prvo se konstruira nekorelirani gausijanski nered. To se postiže izvlačenjem slučajnih brojeva iz normalne raspodjele nezavisno za svako čvorište u rešetki. Jednom kad imamo rešetku čvorišta s nekoreliranim energijama $E_{\mathbf{r}}$, s $\langle E_{\mathbf{r}} \rangle = 0$ i $\langle E_{\mathbf{r}}^2 \rangle = \sigma_E$, energije možemo izglacati tako da računamo nove energije $E'_{\mathbf{r}}$ kao prosjek, s težinskim faktorima $w_{\mathbf{r}-\mathbf{r}'}$, energija $E_{\mathbf{r}'}$ na čvorištima \mathbf{r}' bliskim čvorištu \mathbf{r} ,

$$E'_{\mathbf{r}} = \frac{\sum_{x=-L}^L \sum_{y=-L}^L \sum_{z=-L}^L w_{x,y,z} E_{\mathbf{r}+x\hat{\mathbf{x}}+y\hat{\mathbf{y}}+z\hat{\mathbf{z}}}}{\left(\sum_{x=-L_c}^{L_c} \sum_{y=-L_c}^{L_c} \sum_{z=-L_c}^{L_c} w_{x,y,z} \right)^{1/2}}, \quad (\text{E.1})$$

gdje nam je L polovična širina maske u svakom od glavnih smjerova. Dijeljenjem s korijenom sume težinskih faktora osiguravamo da nam nove energije imaju jednaku varijancu kao i početne. U najjednostavnijem slučaju, ako koristimo ‘ravnu’ masku, $w_{x,y,z} = 1$, postići ćemo korelirani nered s korelacijama među energijama koje opadaju linearno s udaljenošću, u svakom od glavnih smjerova, te iščezavaju

DODATAK E. STVARANJE NEREDA

na udaljenostima većim od $2L$,

$$\langle E'_r E'_{r+x\hat{x}} \rangle_r = \begin{cases} \sigma_E^2 \frac{2L+1-x}{2L+1} & , x \leq 2L \\ 0 & , x > 2L. \end{cases} \quad (\text{E.2})$$

L ovdje predstavlja karakterističnu *korelacijsku duljinu* za energijski nered, koju ćemo općenito označavati s L_c .

Glađa korelacijska funkcija se može konstruirati korištenjem *gausijanske* maske: $w_{x,y,z} = \exp\left(-\frac{x^2+y^2+z^2}{2L_c^2}\right)$. Sumaciju pritom izvršimo s L nešto većim od L_c , recimo $L = 3L_c$, u izrazu (E.1). Korelacije među energijama će opadati s udaljenošću također kao gausijan,¹

$$\langle E'_r E'_{r+\delta\mathbf{r}} \rangle_r = \sigma_E^2 \exp\left(-\frac{(\delta\mathbf{r})^2}{2(\sqrt{2}L_c)^2}\right). \quad (\text{E.3})$$

Energijski nered dugodosežne korelacije $\sim r^{-1}$ tipa stvara se superpozicijom mnoštva dipolnih potencijala. Električni potencijal jednog dipola \mathbf{p}_i , postavljenog na poziciju \mathbf{r}_i , na većim udaljenostima² $|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|$ ima oblik

$$\Psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{\mathbf{p}_i \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|^3}. \quad (\text{E.4})$$

Postupak generacije neuređenih energija se sastoji od postavljanja dipola nasumično odabrane orijentacije na svako od čvorišta, te računanja superpozicije *svih* dipolnih potencijala na *svakom* čvorištu. Zbog dugodosežnosti pojedinih potencijala, i očekivane dugodosežnosti energijskih korelacija, u sumaciju za pojedino čvorište moraju biti uključeni i potencijali dipola na dalekim čvorištima. Ovo čini računsku proceduru vremenski vrlo zahtjevnom, budući da se vrijeme računanja skalira s kvadratom broja čvorišta.³ Jedan od načina da se postupak ubrza je da se orijentacije biraju iz konačnog broja, recimo 60, kandidata, ravnomjerno raspoređenih po punom prostornom kutu, za koje je prethodno izvrijednjen dipolni potencijal na rešetki. Time se izbjegava opetovano zahtjevno evaluiranje formule (E.4), ali i sumacija donosi kvadratnu ovisnost vremena izvršavanja o veličini sis-

¹Izraz je dobiven u kontinuiranoj granici, tako da nije strogo točan na diskretnoj rešetki.

²Pretpostaviti ćemo, poput ostalih, da na međumolekulskim udaljenostima možemo upotrijebiti dipolnu aproksimaciju (rastav).

³Mnogo brži ($O(N \ln N)$) način izračuna dipolnog energijskog nereda možemo ostvariti kroz Fourierov rastav, ali je ta procedura ograničena na rešetke čije su linearne dimenzije cijelobrojne potencije broja dva. Zbog versatilnosti, i ekonomije kodiranja, koristimo sporiju metodu.

tema.

U uvodu (str. 32) je spomenuta mogućnost da rep raspodjele stanja po energijama ne pokazuje gausijanski već eksponencijalni profil. Ta mogućnost predmet je istraživanja u poglavlju 5. U sklopu tog istraživanja bilo je potrebno konstruirati energijski nered koji pokazuje obje odlike, ali u različitim energijskim područjima. Poželjno je da takav nered također bude i prostorno koreliran. ‘Kalemljenje’ eksponencijalnog repa na gausijansku distribuciju može se zasigurno izvesti na više načina. Postupak ovdje primjenjen sastoji se od promjene energije dubokih stanja u prethodno konstriranom gausijanskom neredu, s po volji odabranim prostornim korelacijama. Pretpostavljamo da nam polazna rešetka energijskih nivoa ima gausijansku distribuciju, $g_G(E)$, centriranu oko nule, s varijancom σ_E . Želimo da nam ispod određenog energijskog praga, $E_c < 0$, distribucija poprimi eksponencijalni profil, $g_E(E)$, s karakterističnom energijom E_T ,

$$g_E(E) = \frac{g_0}{E_T} \exp\left(\frac{E - E_c}{E_T}\right). \quad (\text{E.5})$$

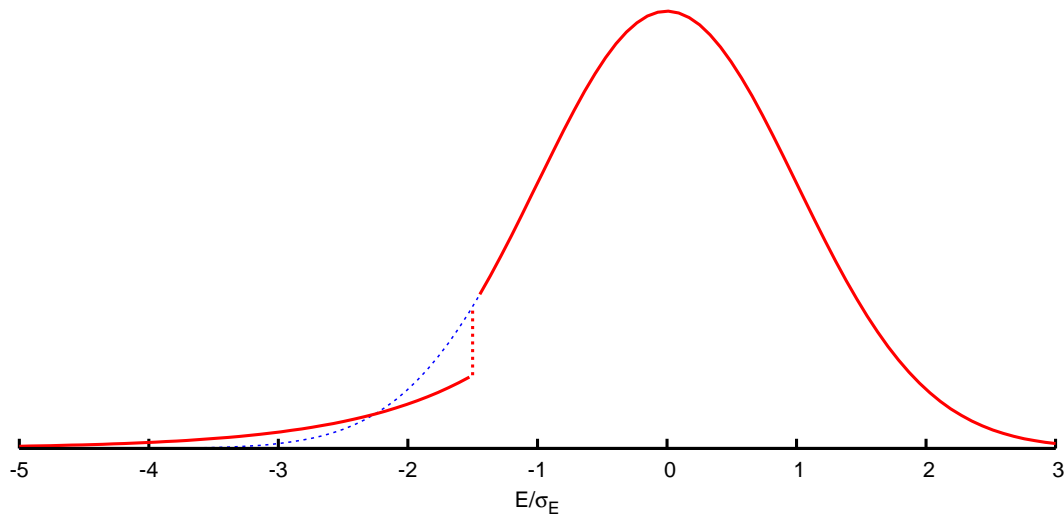
Predfaktor g_0 određen je zahtjevom da integral ukupne distribucije bude jedan,

$$\int_{-\infty}^{E_c} g_E(E) dE + \int_{E_c}^{\infty} g_G(E) dE = 1. \quad (\text{E.6})$$

Promjenu distribucije provodimo tako da svim čvorištima s energijama nižim od praga, $E < E_c$, energije dodatno ‘gurnemo nadolje’, za iznos koji ovisi o njihovoj polaznoj dubini. Ako mjestima s energijom $E < E_c$ promijenimo energiju u E' , tako da integral polazne distribucije, g_G , od praga E_c do E odgovara integralu tražene distribucije, g_E , od E_c do E' , postići ćemo željenu transformaciju. Promijenjena energija E' izražena polaznom energijom E je

$$E' = E_c - E_T \ln\left(\frac{\int_{-\infty}^{E_c} g_G(\varepsilon) d\varepsilon}{\int_{-\infty}^E g_G(\varepsilon) d\varepsilon}\right). \quad (\text{E.7})$$

Budući da su energije čvorišta promijenjene u ovisnosti o njihovim polaznim vrijednostima, ostati će u određenoj mjeri korelirane sa svojim susjedstvom. Ovakva transformacija raspodjele energija stvoriti će skok u raspodjeli, na energiji E_c , koji je matematički neizbježan zbog zahtjeva (E.6) da kumulativne distribucije u oba slučaja budu jednake (slika E.1). Taj skok nema fizikalni značaj jer su se duboke energije ‘kontinuirano pomakle’: razlika $E' - E$ kontinuirano raste s $E - E_c$, i jednaka je nuli na samom pragu $E = E_c$. Elektron, koji uzorkuje lokalnu raspodjelu stanja u svom ograničenom susjedstvu, neće ‘vidjeti’ diskontinuitet u raspodjeli.



Slika E.1: Normalna raspodjela stanja po energijama izmijenjena tako da posjeduje eksponencijalni rep, ispod energije praga $E_c = -\frac{3}{2}\sigma_E$. ‘Širina’ repa jednaka je širini gausijana, $E_T = \sigma_E$. Uvjet da površina ispod krivulje bude jednaka prije i poslije promjene repa, uvodi diskontinuitet na energiji praga, E_c . Dodatnim skaliranjem pomaka (vidi tekst), skok na E_c se može ‘izgladiti’.

No moguće je, tek malo složenijim računom, uvesti kontinuiranu promjenu distribucije kroz prijelazni interval energija $\langle E_p, E_c \rangle$, tako da se za energije E unutar tog intervala razlika $E' - E$ dodatno skalira s $(E' - E_c)/(E_p - E_c)$.

F

Kratice i simboli

F.1 Lista kratica

U ovom radu su korištene kratice, uobičajene u području, koje su mahom formirane iz engleskog jezika. Kratice su raspisane pri prvom pojavljivanju u tekstu, no također su i sakupljene na ovom mjestu. Uz puno, englesko, ime dan je i tentativni hrvatski prijevod i, eventualno, pojašnjenje.

ADI - *alternate directions implicit [method]* - metoda implicitne evolucije diferencijalnih ili diferencijskih jednadžbi ‘po smjerovima’.

CDM - *correlated disorder model* - model koreliranog nereda; model koji pretpostavlja prostornu korelaciju među energijama elektronskih stanja, koje slijede normalnu raspodjelu.

CELIV - *charge extraction by linearly increasing voltage* - ekstrakcija naboja linearno rastućim naponom; relativno nova metoda mjerenja mobilnosti.

DC - *direct current* - istosmjerna struja.

DITS - *dark injection transient spectroscopy* - spektroskopija tamne, tranzijentne, injekcijske struje; u ovom radu obično referencirana kao metoda [određivanja mobilnosti] mjerenjem tranzijentnog odziva pri uključivanju napona.

EL - *electroluminescence* - elektroluminescencija.

ETL - *electron transporting layer* - sloj koji vodi elektrone.

GDM - *gaussian disorder model* - model gausijanskog nereda; model koji pretpostavlja normalnu raspodjelu elektronskih stanja po energijama, koje nisu prostorno korelirane.

DODATAK F. KRATICE I SIMBOLI

HOMO - *highest occupied molecular orbital* - najviše zaposjednuto molekulske (elektronsko) stanje.

HTL - *hole transporting layer* - sloj koji vodi šupljine.

ITO - *indium-tin oxide* - oksid indija i kositra; česta anoda u organskim filmovima.

MC - Monte-Carlo metoda.

MTR - *multiple trap-and-release [model]* - model [višestrukog] uhvata i bijega.

NNH - *nearest neighbour hopping [regime]* - režim skokova među prvim susjedima.

NNNH - *next-to-nearest neighbour hopping [regime]* - režim skokova među prvim i drugim susjedima.

LUMO - *lowest unoccupied molecular orbital* - najniže slobodno molekulske (elektronske) stanje.

OLED - *organic light-emitting diode* - organska svjetleća dioda.

OPV - *organic photovoltaic [cell]* - organska fotoćelija.

OTFT - *organic thin-film transistor* - organski tankoslojni tranzistor.

PL - *photoluminescence* - fotoluminescencija

SCLC - *space-charge limited current* - struja ograničena prostornim nabojem.

TOF - *time-of-flight* - vrijeme proleta; također se koristi kao kratica za metodu mjerenja mobilnosti kroz vrijeme proleta.

VRH - *variable range hopping [regime]* - režim skokova preko različitih (varijabilnih) udaljenosti.

F.2 Simboli i fizikalne veličine

U jednadžbama se, u pravilu, koriste jednaki simboli za često razmatrane fizikalne veličine. Ti simboli su, uglavnom, objašnjeni u samom tekstu koji prati jednadžbe, no sakupljeni su i ovdje. Treba imati na umu da su temperature u jednadžbama gotovo isključivo iskazane u energijskim jedinicama, tj. bez Boltzmannovog koeficijenta, k_B , iako se u tekstu obično izražavaju u kelvinima. U pogledu

F.2. SIMBOLI I FIZIKALNE VELIČINE

ostalih veličina tekst prati ustaljenu praksu u području: razdaljine su iskazane u nanometrима, energije u elektronvoltima, električno polje u megavoltima po centimetru, a gustoća struje u amperima po kvadratnom centimetru. Koncentracije nosioca naboja su najčešće izražene po čvorištu u modelu, tj. po molekuli ili konjugiranom segmentu polimera. Iznimno su, na mjestima, izražene po kubnom centimetru.

a - međumolekulska razdaljina, odnosno konstanta rešetke u modelu.

$C_{AB}(r)$ - korelacija između veličina A i B na čvorištima udaljenim za r .

δ_i - logaritamska 'prezaposjednutost' čvorišta.

Δ_{ij} - razlika elektronskih energija na čvorištima i i j , $E_j - E_i$.

Δn_i - promjena koncentracije čvorišta tokom jednog vremenskog koraka simulacije.

Δ_0 - osnovna visina energijske barijere na heterogranici.

Δt - vremenski korak u simulaciji.

$\delta(x)$ - Diracova delta-funkcija.

e - jedinični električni naboj.

E_b - energija vezanja polarona.

E_c - energija praga u modelu energijskog nereda s eksponencijalnim repom.

E_i - energija čvorišta u modelu.

ε - električna permitivnost materijala.

ε_0 - permitivnost vakuuma.

E_T - karakteristična energija eksponencijalne raspodjele stanja.

F - električno polje.

F_{av} - srednje polje u tankom filmu, $F_{av} = U/L$.

$f(E)$ - vjerojatnost zaposjednutosti stanja energije E .

F_0 - karakteristično električno polje u Pool-Frenkelovom izrazu za mobilnost ili Richardson-Schotkyjevom izrazu za injekcijsku karakteristiku.

DODATAK F. KRATICE I SIMBOLI

γ_L - Langevinova bimolekularna stopa rekombinacije.

$g(E)$ - raspodjela stanja po energijama.

$G(E, \ln n)$ - raspodjela čvorišta po njihovim energijama, E , i logaritmima stacionarnih koncentracija nosioca, $\ln n$.

J_{DC}, J_{steady} - stacionarna gustoća struje u tankom filmu.

J_{ij} - prijeklopni integral valnih funkcija na čvorištima i i j , ili struja između čvorišta i i j .

$j_{inj}(F)$ - injekcijska karakteristika elektrode.

j_0 - karakteristična gustoća struje u Richardson-Schotkyjevom izrazu za injekcijsku karakteristiku.

$J_{peak}, J_{transit}$ - maksimum tranzijentne gustoće struje, na t_{DITS} , u DITS eksperimentu.

$j(r), j(t)$ - gustoća struje.

J_{SCL}, J_{SCLC} - gustoća struje u režimu toka ograničenog prostornim nabojem.

L - linearna dimenzija simuliranog sustava u jedinicama a ili debljina tankog filma.

L_c - korelacijska duljina energijskog nereda, u jedinicama a .

λ - lokalizacijska duljina elektrona.

μ - elektronska ili šupljinska mobilnost.

μ_0 - ravnotežna mobilnost u Pool-Frenkelovom izrazu.

N - broj čvorišta u rešetci ili koncentracija lokaliziranih stanja.

$n(E)$ - vjerojatnost zaposjednutosti stanja energije E .

$N(E, \langle E \rangle, \sigma_E)$ - normalna raspodjela po E , s medijanom na $\langle E \rangle$ i s varijancom σ_E .

n_i - koncentracija nosioca na čvorištu.

$O(E)$ - raspodjela nosioca po energijama čvorišta.

F.2. SIMBOLI I FIZIKALNE VELIČINE

ω', ω_0 - osnovna vjerojatnost preskoka.

$P(\Delta E)$ - energijski ovisan član u izrazu za vjerojatnost preskoka.

$P_{i \rightarrow j}, P_{ij}$ - vjerojatnost preskoka s čvorišta i na čvorište j .

q_e - jedinični električni naboj.

r_{ij} - udaljenost između čvorišta i i j .

σ_δ - varijanca čvorišnih prezaposjednutosti.

σ_E - varijanca, odnosno jakost, energijskog nereda.

σ_L - Langevinov udarni presjek.

$\sigma_P, \sigma_T, \sigma_{tot}$ - ekscitonski, ekscitonski i ukupni udarni presjek za rekombinaciju.

T - temperatura (okoline).

t - vrijeme.

t_{DITS} - vrijeme tranzijentnog maksimuma u DITS metodi.

T_{eff} - efektivna temperatura.

t_{ij} - 'osnovna' učestalost preskoka među čvorištima i i j .

U - napon na elektrodama na filmu.

$U(r)$ - elektrostatska energija ili potencijal na poziciji r .

Bibliografija

- [1] G. Malliaras and R. Friend, An Organic Electronics Primer, *Physics Today* **58**(5), 53 (2005).
- [2] S. S. Zumdahl, *Chemistry – Third 3rd Edition*, D.C. Heath and Co., third edition edition, 1993.
- [3] Conjugated system, http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Conjugated_system&oldid=539672569, Apr. 2013, Page Version ID: 539672569.
- [4] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. D. Santos, J. L. Bredas, and M. Lögdlun, Electroluminescence in conjugated polymers, *Nature* **397**(6715), 121–128 (1999).
- [5] H. Hoppe and N. S. Sariciftci, Organic solar cells: An overview, *Journal of Materials Research* **19**(7), 1924–1945 (2004).
- [6] Y. Nagata and C. Lennartz, Atomistic simulation on charge mobility of amorphous tris(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq₃): Origin of Poole–Frenkel–type behavior, *The Journal of Chemical Physics* **129**(3), 034709 (2008).
- [7] J. L. Bredas, J. P. Calbert, D. A. da Silva Filho, and J. Cornil, Organic semiconductors: A theoretical characterization of the basic parameters governing charge transport, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **99**(9), 5804–5809 (Apr. 2002).
- [8] D. Dunlap, P. Parris, and V. Kenkre, Charge-Dipole Model for the Universal Field Dependence of Mobilities in Molecularly Doped Polymers, *Physical Review Letters* **77**(3), 542–545 (July 1996).
- [9] S. V. Novikov, Charge-carrier transport in disordered polymers, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **41**, 2584–2594 (Nov. 2003).
- [10] Z. Yu, D. Smith, A. Saxena, R. Martin, and A. Bishop, Molecular geometry fluctuations and field-dependent mobility in conjugated polymers, *Physical Review B* **63**(8) (Feb. 2001).

BIBLIOGRAFIJA

- [11] P. Parris, V. Kenkre, and D. Dunlap, Nature of Charge Carriers in Disordered Molecular Solids: Are Polarons Compatible with Observations?, *Physical Review Letters* **87**(12) (Aug. 2001).
- [12] N. Karl, Charge carrier transport in organic semiconductors, *Synthetic Metals* **133**, 649–657 (2003).
- [13] N. Craciun, J. Wildeman, and P. Blom, Universal Arrhenius Temperature Activated Charge Transport in Diodes from Disordered Organic Semiconductors, *Physical Review Letters* **100**(5) (Feb. 2008).
- [14] S. Novikov, D. Dunlap, V. Kenkre, P. Parris, and A. Vannikov, Essential Role of Correlations in Governing Charge Transport in Disordered Organic Materials, *Physical Review Letters* **81**(20), 4472–4475 (Nov. 1998).
- [15] P. Parris, D. Dunlap, and V. Kenkre, Energetic Disorder, Spatial Correlations, and the High-Field Mobility of Injected Charge Carriers in Organic Solids, *physica status solidi (b)* **218**(1), 47–53 (Mar. 2000).
- [16] H. Shimotani, G. Diguët, and Y. Iwasa, Direct comparison of field-effect and electrochemical doping in regioregular poly(3-hexylthiophene), *Applied Physics Letters* **86**(2), 022104 (2005).
- [17] R. Khan, D. Poplavskyy, T. Kreouzis, and D. Bradley, Hole mobility within arylamine-containing polyfluorene copolymers: A time-of-flight transient-photocurrent study, *Physical Review B* **75**(3) (Jan. 2007).
- [18] B. Chen and S. Liu, Measurement of electron/hole mobility in organic/polymeric thin films using modified time-of-flight apparatus, *Synthetic Metals* **91**(1-3), 169–171 (Dec. 1997).
- [19] F. So, B. Krummacher, M. K. Mathai, D. Poplavskyy, S. A. Choulis, and V.-E. Choong, Recent progress in solution processable organic light emitting devices, *Journal of Applied Physics* **102**(9), 091101 (2007).
- [20] C. R. Newman, C. D. Frisbie, D. A. da Silva Filho, J.-L. Brédas, P. C. Ewbank, and K. R. Mann, Introduction to Organic Thin Film Transistors and Design of n-Channel Organic Semiconductors, *Chemistry of Materials* **16**(23), 4436–4451 (Nov. 2004).

-
- [21] M. Castellani and D. Berner, Competition between excitons and exciplexes: Experiments on multilayered organic light emitting diodes, *Journal of Applied Physics* **102**(2), 024509 (2007).
- [22] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger, Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH) x , *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (16), 578 (1977).
- [23] H. Shirakawa, A. McDiarmid, and A. Heeger, Focus Article: Twenty-five years of conducting polymers, *Chemical Communications* (1), 1–4 (Dec. 2003).
- [24] S. A. V. Slyke, C. H. Chen, and C. W. Tang, Organic electroluminescent devices with improved stability, *Applied Physics Letters* **69**(15), 2160 (1996).
- [25] S. R. Forrest, The road to high efficiency organic light emitting devices, *Organic Electronics* **4**(2-3), 45–48 (Sept. 2003).
- [26] S. Reineke, F. Lindner, G. Schwartz, N. Seidler, K. Walzer, B. Lüssem, and K. Leo, White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency, *Nature* **459**(7244), 234–238 (May 2009).
- [27] C. Brabec, Organic photovoltaics: technology and market, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **83**(2-3), 273–292 (June 2004).
- [28] E. Bundgaard and F. Krebs, Low band gap polymers for organic photovoltaics, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **91**(11), 954–985 (July 2007).
- [29] C. Reese, M. Roberts, M. Ling, and Z. Bao, Organic thin film transistors, *Materials Today* **7**(9), 20–27 (2004).
- [30] C. Dimitrakopoulos and P. Malenfant, Organic Thin Film Transistors for Large Area Electronics, *Advanced Materials* **14**(2), 99–117 (Jan. 2002).
- [31] S. R. Forrest, The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic, *Nature* **428**(6986), 911–918 (2004).
- [32] A. Kahn, N. Koch, and W. Gao, Electronic structure and electrical properties of interfaces between metals and π -conjugated molecular films, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **41**(21), 2529–2548 (Nov. 2003).

BIBLIOGRAFIJA

- [33] B. Limketkai and M. Baldo, Charge injection into cathode-doped amorphous organic semiconductors, *Physical Review B* **71**(8) (Feb. 2005).
- [34] S. V. Novikov and A. Vannikov, Electrode roughness effect on charge carrier injection and transport in organic devices, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **384**(1), 55–60 (2002).
- [35] E. Tutiš, I. Batistić, and D. Berner, Injection and strong current channeling in organic disordered media, *Physical Review B* **70**(16) (Oct. 2004).
- [36] J. van der Holst, M. Uijtewaald, B. Ramachandhran, R. Coehoorn, P. Bobbert, G. de Wijs, and R. de Groot, Modeling and analysis of the three-dimensional current density in sandwich-type single-carrier devices of disordered organic semiconductors, *Physical Review B* **79**(8) (Feb. 2009).
- [37] A. Many and G. Rakavy, Theory of Transient Space-Charge-Limited Currents in Solids in the Presence of Trapping, *Physical Review* **126**(6), 1980–1988 (June 1962).
- [38] G. Juška, K. Arlauskas, M. Viliūnas, and J. Kočka, Extraction Current Transients: New Method of Study of Charge Transport in Microcrystalline Silicon, *Physical Review Letters* **84**, 4946–4949 (May 2000).
- [39] G. Juška, K. Genevičius, K. Arlauskas, R. Österbacka, and H. Stubb, Charge transport at low electric fields in π -conjugated polymers, *Physical Review B* **65** (June 2002).
- [40] A. Hirao, H. Nishizawa, and M. Sugiuchi, Diffusion and Drift of Charge Carriers in Molecularly Doped Polymers, *Physical Review Letters* **75**(9), 1787–1790 (Aug. 1995).
- [41] H. Scher and E. Montroll, Anomalous transit-time dispersion in amorphous solids, *Physical Review B* **12**(6), 2455–2477 (Sept. 1975).
- [42] A. V. Nenashev, F. Jansson, S. D. Baranovskii, R. Österbacka, A. V. Dvurechenskii, and F. Gebhard, Role of diffusion in two-dimensional bimolecular recombination, *Applied Physics Letters* **96**(21), 213304 (2010).
- [43] D. Berner, H. Houili, W. Leo, and L. Zuppiroli, Insights into OLED functioning through coordinated experimental measurements and numerical model simulations, *physica status solidi (a)* **202**(1), 9–36 (Jan. 2005).

-
- [44] H. Houili, E. Tutiš, H. Lütjens, M. Bussac, and L. Zuppiroli, MOLED: Simulation of multilayer organic light emitting diodes, *Computer Physics Communications* **156**(1), 108–122 (Dec. 2003).
- [45] M. A. Baldo, D. F. O’Brien, and S. R. Forrest, Excitonic singlet-triplet ratio in a semiconducting organic thin film, *Physical Review B* **60**(20), 14422–14428 (Nov. 1999).
- [46] M. Segal, M. Baldo, R. Holmes, S. Forrest, and Z. Soos, Excitonic singlet-triplet ratios in molecular and polymeric organic materials, *Physical Review B* **68**(7) (Aug. 2003).
- [47] M. Carvelli, R. A. J. Janssen, and R. Coehoorn, Determination of the exciton singlet-to-triplet ratio in single-layer organic light-emitting diodes, *Physical Review B* **83**(7), 075203 (Feb. 2011).
- [48] G. He, O. Schneider, D. Qin, X. Zhou, M. Pfeiffer, and K. Leo, Very high-efficiency and low voltage phosphorescent organic light-emitting diodes based on a p-i-n junction, *Journal of Applied Physics* **95**(10), 5773 (2004).
- [49] G. E. Jabbour, J.-F. Wang, and N. Peyghambarian, High-efficiency organic electrophosphorescent devices through balance of charge injection, *Applied Physics Letters* **80**(11), 2026 (2002).
- [50] A. Dodabalapur, L. J. Rothberg, R. H. Jordan, T. M. Miller, R. E. Slusher, and J. M. Phillips, Physics and applications of organic microcavity light emitting diodes, *Journal of Applied Physics* **80**(12), 6954 (1996).
- [51] J. Chan, A. W. Lu, C. H. Cheung, A. M. C. Ng, A. B. Djurišić, Y. T. Yeow, and A. D. Rakić, Cavity design and optimization for organic microcavity OLEDs, in *Proceedings of SPIE*, pages 603824–603824–9, Brisbane, Australia, 2005.
- [52] A. Dodabalapur, L. J. Rothberg, T. M. Miller, and E. W. Kwock, Microcavity effects in organic semiconductors, *Applied Physics Letters* **64**(19), 2486 (1994).
- [53] V. Bulović, V. Khalfin, G. Gu, P. Burrows, D. Garbuzov, and S. Forrest, Weak microcavity effects in organic light-emitting devices, *Physical Review B* **58**(7), 3730–3740 (Aug. 1998).

BIBLIOGRAFIJA

- [54] D. G. Lidzey, D. D. C. Bradley, Skolnick, Virgili, Walker, and Whittaker, Strong exciton–photon coupling in an organic semiconductor microcavity, *Nature* **395**(6697), 51–53 (1998).
- [55] V. Bulovic, V. G. Kozlov, V. B. Khalfin, and S. R. Forrest, Transform-limited, narrow-linewidth lasing action in organic semiconductor microcavities, *Science* **279**(5350), 553 (1998).
- [56] G. Strangi, V. Barna, R. Caputo, A. D. Luca, C. Versace, N. Scaramuzza, C. Umeton, R. Bartolino, and G. Price, Color-Tunable Organic Microcavity Laser Array Using Distributed Feedback, *Physical Review Letters* **94**(6) (Feb. 2005).
- [57] V. G. Kozlov, V. Bulović, P. E. Burrows, and S. R. Forrest, Laser action in organic semiconductor waveguide and double-heterostructure devices, *Nature* **389**, 362–364 (1997).
- [58] M. Nagawa, M. Ichikawa, T. Koyama, H. Shirai, Y. Taniguchi, A. Hongo, S. Tsuji, and Y. Nakano, Organic solid-state distributed feedback dye laser with a nonmorphological modification grating, *Applied Physics Letters* **77**(17), 2641 (2000).
- [59] L. D. Landau, Uber die bewegung der elektronen in kristalgitter, *Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion* **3**, 664 (1933).
- [60] J. T. Devreese and A. S. Alexandrov, Fröhlich polaron and bipolaron: recent developments, *Reports on Progress in Physics* **72**(6), 066501 (June 2009).
- [61] T. Holstein, Studies of polaron motion: Part II. The “small” polaron, *Annals of Physics* **8**(3), 343–389 (Nov. 1959).
- [62] T. Holstein, Studies of polaron motion: Part I. The molecular-crystal model, *Annals of Physics* **8**(3), 325–342 (Nov. 1959).
- [63] A. Miller and E. Abrahams, Impurity Conduction at Low Concentrations, *Physical Review* **120**(3), 745–755 (Nov. 1960).
- [64] D. Emin, Phonon-assisted transition rates I. Optical-phonon-assisted hopping in solids, *Advances in Physics* **24**(3), 305–348 (May 1975).

-
- [65] N. Tessler, Y. Preezant, N. Rappaport, and Y. Roichman, Charge Transport in Disordered Organic Materials and Its Relevance to Thin-Film Devices: A Tutorial Review, *Advanced Materials* **21**(27), 2741–2761 (July 2009).
- [66] D. Emin, Phonon-Assisted Jump Rate in Noncrystalline Solids, *Physical Review Letters* **32**(6), 303–307 (Feb. 1974).
- [67] R. A. Marcus, On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer. I, *The Journal of Chemical Physics* **24**(5), 966 (1956).
- [68] J. R. Miller, L. T. Calcaterra, and G. L. Closs, Intramolecular long-distance electron transfer in radical anions. The effects of free energy and solvent on the reaction rates, *Journal of the American Chemical Society* **106**(10), 3047–3049 (May 1984).
- [69] P. W. Anderson, Absence of Diffusion in Certain Random Lattices, *Physical Review* **109**(5), 1492–1505 (Mar. 1958).
- [70] I. G. Hill, A. Kahn, J. Cornil, D. A. dos Santos, and J. L. Bredas, Occupied and unoccupied electronic levels in organic π -conjugated molecules: comparison between experiment and theory, *Chemical Physics Letters* **317**(3-5), 444–450 (2000).
- [71] H. Bäessler, Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors a Monte Carlo Simulation Study, *physica status solidi (b)* **175**, 15–56 (Jan. 1993).
- [72] J. Frenkel, On Pre-Breakdown Phenomena in Insulators and Electronic Semi-Conductors, *Physical Review* **54**(8), 647–648 (Oct. 1938).
- [73] P. Parris, Site-diagonal T-matrix expansion for anisotropic transport and percolation on bond-disordered lattices, *Physical Review B* **36**(10), 5437–5445 (Oct. 1987).
- [74] V. M. Kenkre and D. H. Dunlap, Charge transport in molecular solids: dynamic and static disorder, *Philosophical Magazine Part B* **65**(4), 831–841 (Apr. 1992).
- [75] P. M. Borsenberger, L. Pautmeier, and H. Bäessler, Charge transport in disordered molecular solids, *The Journal of Chemical Physics* **94**(8), 5447 (1991).

BIBLIOGRAFIJA

- [76] A. Dieckmann, H. Bässler, and P. M. Borsenberger, An assessment of the role of dipoles on the density-of-states function of disordered molecular solids, *The Journal of Chemical Physics* **99**(10), 8136 (1993).
- [77] S. V. Novikov and A. V. Vannikov, Distribution of the electrostatic potential in a lattice of randomly oriented dipoles, *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **79**(3), 482–485 (1994).
- [78] S. V. Novikov and A. V. Vannikov, Cluster Structure in the Distribution of the Electrostatic Potential in a Lattice of Randomly Oriented Dipoles, *The Journal of Physical Chemistry* **99**(40), 14573–14576 (Oct. 1995).
- [79] Y. Gartstein and E. Conwell, High-field hopping mobility in molecular systems with spatially correlated energetic disorder, *Chemical Physics Letters* **245**(4-5), 351–358 (Nov. 1995).
- [80] S. V. Novikov, D. H. Dunlap, and V. M. Kenkre, Charge-carrier transport in disordered organic materials: dipoles, quadrupoles, traps, and all that, in *Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE) Conference Series*, edited by S. Ducharme and J. W. Stasiak, volume 3471 of *Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE) Conference Series*, pages 181–191, Oct. 1998.
- [81] Z. Yu, D. Smith, A. Saxena, R. Martin, and A. Bishop, Molecular Geometry Fluctuation Model for the Mobility of Conjugated Polymers, *Physical Review Letters* **84**(4), 721–724 (Jan. 2000).
- [82] P. E. Burrows, Z. Shen, V. Bulovic, D. M. McCarty, S. R. Forrest, J. A. Cronin, and M. E. Thompson, Relationship between electroluminescence and current transport in organic heterojunction light-emitting devices, *Journal of Applied Physics* **79**(10), 7991 (1996).
- [83] A. J. Campbell, D. D. C. Bradley, and D. G. Lidzey, Space-charge limited conduction with traps in poly(phenylene vinylene) light emitting diodes, *Journal of Applied Physics* **82**(12), 6326 (1997).
- [84] N. Tessler and Y. Roichman, Amorphous organic molecule/polymer diodes and transistors—Comparison between predictions based on Gaussian or exponential density of states, *Organic Electronics* **6**(5-6), 200–210 (Dec. 2005).

- [85] N. F. Mott, States in the gap in non-crystalline semiconductors, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **13**(30), 5433–5471 (Oct. 1980).
- [86] T. Skettrup, Urbach’s rule derived from thermal fluctuations in the band-gap energy, *Physical Review B* **18**(6), 2622–2631 (Sept. 1978).
- [87] M. Roberts and D. J. Dunstan, A theory of band-gap fluctuations in amorphous semiconductors, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **18**(28), 5429–5433 (Oct. 1985).
- [88] A. J. Campbell, D. D. C. Bradley, and H. Antoniadis, Quantifying the efficiency of electrodes for positive carrier injection into poly(9,9-dioctylfluorene) and representative copolymers, *Journal of Applied Physics* **89**(6), 3343 (2001).
- [89] C. H. Cheung, K. C. Kwok, S. C. Tse, and S. K. So, Determination of carrier mobility in phenylamine by time-of-flight, dark-injection, and thin film transistor techniques, *Journal of Applied Physics* **103**(9), 093705 (2008).
- [90] O. Tal, Y. Rosenwaks, Y. Preezant, N. Tessler, C. Chan, and A. Kahn, Direct Determination of the Hole Density of States in Undoped and Doped Amorphous Organic Films with High Lateral Resolution, *Physical Review Letters* **95**(25) (Dec. 2005).
- [91] S. van Mensfoort, J. Billen, S. Vulto, R. Janssen, and R. Coehoorn, Electron transport in polyfluorene-based sandwich-type devices: Quantitative analysis of the effects of disorder and electron traps, *Physical Review B* **80**(3) (July 2009).
- [92] M. Knupfer, Exciton binding energies in organic semiconductors, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **77**(5), 623–626 (Oct. 2003).
- [93] S. Alvarado, P. Seidler, D. Lidzey, and D. Bradley, Direct Determination of the Exciton Binding Energy of Conjugated Polymers Using a Scanning Tunneling Microscope, *Physical Review Letters* **81**(5), 1082–1085 (Aug. 1998).
- [94] M. Baldo, R. Holmes, and S. Forrest, Prospects for electrically pumped organic lasers, *Physical Review B* **66**(3) (July 2002).

BIBLIOGRAFIJA

- [95] T. Förster, 10th Spiers Memorial Lecture. Transfer mechanisms of electronic excitation, *Discussions of the Faraday Society* **27**, 7 (1959).
- [96] D. L. Dexter, A Theory of Sensitized Luminescence in Solids, *The Journal of Chemical Physics* **21**(5), 836 (1953).
- [97] Dexter Energy Transfer - ChemWiki, http://chemwiki.ucdavis.edu/Theoretical_Chemistry/Fundamentals/Dexter_Energy_Transfer.
- [98] H. R. Kerp, H. Donker, R. B. M. Koehorst, T. J. Schaafsma, and E. E. V. Faassen, Exciton transport in organic dye layers for photovoltaic applications, *Chemical Physics Letters* **298**(4-6), 302–308 (1998).
- [99] Y. C. Zhou, Y. Wu, L. L. Ma, J. Zhou, X. M. Ding, and X. Y. Hou, Exciton migration in organic thin films, *Journal of Applied Physics* **100**(2), 023712 (2006).
- [100] S. R. Scully and M. D. McGehee, Effects of optical interference and energy transfer on exciton diffusion length measurements in organic semiconductors, *Journal of Applied Physics* **100**(3), 034907 (2006).
- [101] R. R. Lunt, N. C. Giebink, A. A. Belak, J. B. Benziger, and S. R. Forrest, Exciton diffusion lengths of organic semiconductor thin films measured by spectrally resolved photoluminescence quenching, *Journal of Applied Physics* **105**(5), 053711 (2009).
- [102] M. Lebental, H. Choukri, S. Chénais, S. Forget, A. Siove, B. Geffroy, and E. Tutiscaron, Diffusion of triplet excitons in an operational organic light-emitting diode, *Physical Review B* **79**(16), 165318 (Apr. 2009).
- [103] J. B. Birks, Excimers, *Reports on Progress in Physics* **38**(8), 903–974 (Aug. 1975).
- [104] J. Kalinowski, M. Cocchi, P. D. Marco, W. Stampor, G. Giro, and V. Fattori, Impact of high electric fields on the charge recombination process in organic light-emitting diodes, *Journal of Physics D: Applied Physics* **33**, 2379 (2000).
- [105] M. Cocchi, D. Virgili, G. Giro, V. Fattori, P. D. Marco, J. Kalinowski, and Y. Shirota, Efficient exciplex emitting organic electroluminescent devices, *Applied Physics Letters* **80**(13), 2401 (2002).

-
- [106] M. Cocchi, D. Virgili, C. Sabatini, and J. Kalinowski, Organic electroluminescence from singlet and triplet exciplexes: Exciplex electrophosphorescent diode, *Chemical Physics Letters* **421**(4-6), 351–355 (Apr. 2006).
- [107] X.-Y. Zhu, Q. Yang, and M. Muntwiler, Charge-Transfer Excitons at Organic Semiconductor Surfaces and Interfaces, *Accounts of Chemical Research* **42**(11), 1779–1787 (Nov. 2009).
- [108] T. Granlund, L. A. A. Pettersson, M. R. Anderson, and O. Ingana's, Interference phenomenon determines the color in an organic light emitting diode, *Journal of Applied Physics* **81**(12), 8097 (1997).
- [109] A. C. Morteani, R. H. Friend, and C. Silva, Endothermic exciplex–exciton energy-transfer in a blue-emitting polymeric heterojunction system, *Chemical Physics Letters* **391**(1-3), 81–84 (June 2004).
- [110] A. C. Morteani, R. H. Friend, and C. Silva, Exciton trapping at heterojunctions in polymer blends, *The Journal of Chemical Physics* **122**(24), 244906 (2005).
- [111] E. List, C.-H. Kim, A. Naik, U. Scherf, G. Leising, W. Graupner, and J. Shinar, Interaction of singlet excitons with polarons in wide band-gap organic semiconductors: A quantitative study, *Physical Review B* **64**(15) (Sept. 2001).
- [112] C. Williams, S. Lee, J. Ferraris, and A. Zakhidov, Exciton-dopant and exciton-charge interactions in electronically doped OLEDs, *Journal of Luminescence* **110**(4), 396–406 (Dec. 2004).
- [113] I. Sokolik, R. Priestley, A. D. Walser, R. Dorsinville, and C. W. Tang, Bimolecular reactions of singlet excitons in tris(8-hydroxyquinoline) aluminum, *Applied Physics Letters* **69**(27), 4168 (1996).
- [114] H. Nakanotani, H. Sasabe, and C. Adachi, Singlet-singlet and singlet-heat annihilations in fluorescence-based organic light-emitting diodes under steady-state high current density, *Applied Physics Letters* **86**(21), 213506 (2005).
- [115] R. R. Chance, A. Prock, and R. Silbey, Lifetime of an emitting molecule near a partially reflecting surface, *The Journal of Chemical Physics* **60**(7), 2744 (1974).
-

BIBLIOGRAFIJA

- [116] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, *Numerical recipes: the art of scientific computing*, Cambridge University Press, Cambridge, UK ; New York, 3rd ed edition, 2007.
- [117] A. Nenashev, F. Jansson, S. Baranovskii, R. Österbacka, A. Dvurechenskii, and F. Gebhard, Hopping conduction in strong electric fields: Negative differential conductivity, *Physical Review B* **78**(16) (Oct. 2008).
- [118] P. M. Borsenberger, E. H. Magin, M. D. V. Auweraer, and F. C. D. Schryver, The role of disorder on charge transport in molecularly doped polymers and related materials, *Physica Status Solidi (a)* **140**(1), 9–47 (Nov. 1993).
- [119] M. V. der Auweraer, F. C. D. Schryver, P. M. Borsenberger, and H. Bässler, Disorder in Charge Transport in doped polymers, *Advanced Materials* **6**(3), 199–213 (Mar. 1994).
- [120] H. Cordes, S. Baranovskii, K. Kohary, P. Thomas, S. Yamasaki, F. Hensel, and J.-H. Wendorff, One-dimensional hopping transport in disordered organic solids. I. Analytic calculations, *Physical Review B* **63**(9) (Jan. 2001).
- [121] F. Jansson, S. Baranovskii, F. Gebhard, and R. Österbacka, Effective temperature for hopping transport in a Gaussian density of states, *Physical Review B* **77**(19) (May 2008).
- [122] E. Smits, T. Anthopoulos, S. Setayesh, E. van Veenendaal, R. Coehoorn, P. Blom, B. de Boer, and D. de Leeuw, Ambipolar charge transport in organic field-effect transistors, *Physical Review B* **73**(20) (May 2006).
- [123] W. Pasveer, J. Cottaar, C. Tanase, R. Coehoorn, P. Bobbert, P. Blom, D. de Leeuw, and M. Michels, Unified Description of Charge-Carrier Mobilities in Disordered Semiconducting Polymers, *Physical Review Letters* **94**(20) (May 2005).
- [124] W. Pasveer, P. Bobbert, and M. Michels, Universality of AC conductivity: Random site-energy model with Fermi statistics, *Physical Review B* **74**(16) (Oct. 2006).
- [125] K. Meisel, W. Pasveer, J. Cottaar, C. Tanase, R. Coehoorn, P. Bobbert, P. Blom, D. de Leeuw, and M. Michels, Charge-carrier mobilities in disordered semiconducting polymers: effects of carrier density and electric field, *physica status solidi (c)* **3**(2), 267–270 (Feb. 2006).

-
- [126] J. Cottaar and P. Bobbert, Calculating charge-carrier mobilities in disordered semiconducting polymers: Mean field and beyond, *Physical Review B* **74**(11) (Sept. 2006).
- [127] J. Zhou, Y. Zhou, J. Zhao, C. Wu, X. Ding, and X. Hou, Carrier density dependence of mobility in organic solids: A Monte Carlo simulation, *Physical Review B* **75**(15) (Apr. 2007).
- [128] B. Derrida, Velocity and diffusion constant of a periodic one-dimensional hopping model, *Journal of Statistical Physics* **31**(3), 433–450 (June 1983).
- [129] E. Tutiš, I. Jurić, and I. Batistić, Particle-Energy distribution and effective temperature for the hopping transport in one-dimensional disordered system, *Croatica chemica acta* **83**(1) (2010).
- [130] N. I. M. Gould, Y. Hu, and J. A. Scott, A numerical evaluation of sparse direct solvers for the solution of large sparse, symmetric linear systems of equations, Technical Report RAL-TR-2005-005, Council for the Central Laboratory of the Research Councils, CCLRC Rutherford Appleton Laboratory, May 2005.
- [131] G. Karypis and V. Kumar, A Fast and High Quality Multilevel Scheme for Partitioning Irregular Graphs, *SIAM Journal on Scientific Computing* **20**(1), 359–392 (Jan. 1998).
- [132] J. R. Bunch and L. Kaufman, Some Stable Methods for Calculating Inertia and Solving Symmetric Linear Systems, *Mathematics of Computation* **31**(137), 163–179 (Jan. 1977).
- [133] O. Schenk and K. Gärtner, Solving unsymmetric sparse systems of linear equations with PARDISO, *Future Generation Computer Systems* **20**(3), 475–487 (Apr. 2004).
- [134] O. Schenk and K. Gärtner, ON FAST FACTORIZATION PIVOTING METHODS FOR SPARSE SYMMETRIC INDEFINITE SYSTEMS, *Electronic Transactions on Numerical Analysis* **23**, 158–179 (2006).
- [135] J. Staudigel, M. Stoöbel, F. Steuber, and J. Simmerer, A quantitative numerical model of multilayer vapor-deposited organic light emitting diodes, *Journal of Applied Physics* **86**(7), 3895 (1999).

BIBLIOGRAFIJA

- [136] B. Ruhstaller, T. Beierlein, H. Riel, S. Karg, J. Scott, and W. Riess, Simulating electronic and optical processes in multilayer organic light-emitting devices, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **9**(3), 723–731 (May 2003).
- [137] I. Jurić, I. Batistić, and E. Tutiš, Recombination at heterojunctions in disordered organic media: Modeling and numerical simulations, *Physical Review B* **77**(16) (Apr. 2008).
- [138] B. Ruhstaller, S. A. Carter, S. Barth, H. Riel, W. Riess, and J. C. Scott, Transient and steady-state behavior of space charges in multilayer organic light-emitting diodes, *Journal of Applied Physics* **89**(8), 4575 (2001).
- [139] H. Houili, E. Tutiš, I. Batistić, and L. Zuppiroli, Investigation of the charge transport through disordered organic molecular heterojunctions, *Journal of Applied Physics* **100**(3), 033702 (2006).
- [140] P. Langevin, L'ionization des gaz, *Ann. Chim. Phys* **28**, 287, 443 (1903).
- [141] L. Onsager, Deviations from Ohm's Law in Weak Electrolytes, *The Journal of Chemical Physics* **2**(9), 599 (1934).
- [142] Y. N. Gartstein, E. M. Conwell, and M. J. Rice, Electron-hole collision cross section in discrete hopping systems, *Chemical Physics Letters* **249**(5-6), 451–458 (Feb. 1996).
- [143] C. Groves and N. Greenham, Bimolecular recombination in polymer electronic devices, *Physical Review B* **78**(15) (Oct. 2008).
- [144] N. Greenham and P. Bobbert, Two-dimensional electron-hole capture in a disordered hopping system, *Physical Review B* **68**(24) (Dec. 2003).
- [145] K. Itano, H. Ogawa, and Y. Shirota, Exciplex formation at the organic solid-state interface: Yellow emission in organic light-emitting diodes using green-fluorescent tris(8-quinolinolato)aluminum and hole-transporting molecular materials with low ionization potentials, *Applied Physics Letters* **72**(6), 636 (1998).
- [146] A. C. Morteani, P. K. H. Ho, R. H. Friend, and C. Silva, Electric field-induced transition from heterojunction to bulk charge recombination in bilayer polymer light-emitting diodes, *Applied Physics Letters* **86**(16), 163501 (2005).

-
- [147] J. J. M. van der Holst, F. W. A. van Oost, R. Coehoorn, and P. A. Bobbert, Electron-hole recombination in disordered organic semiconductors: Validity of the Langevin formula, *Physical Review B* **80**(23) (Dec. 2009).
- [148] I. Jurić, I. Batistić, and E. Tutiš, Beyond the effective temperature: The electron ensemble at high electric fields in disordered organics, *Physical Review B* **82**(16) (Oct. 2010).
- [149] S. Marianer and B. Shklovskii, Effective temperature of hopping electrons in a strong electric field, *Physical Review B* **46**(20), 13100–13103 (Nov. 1992).
- [150] Y. Preezant and N. Tessler, Carrier heating in disordered organic semiconductors, *Physical Review B* **74**(23) (Dec. 2006).
- [151] F. R. Shapiro and D. Adler, Equilibrium transport in amorphous semiconductors, *Journal of Non-Crystalline Solids* **74**(2-3), 189–194 (Nov. 1985).
- [152] D. Monroe, Hopping in Exponential Band Tails, *Physical Review Letters* **54**(2), 146–149 (Jan. 1985).
- [153] C. Nebel, R. Street, N. Johnson, and C. Tsai, High-electric-field transport in a-Si:H. II. Dark conductivity, *Physical Review B* **46**(11), 6803–6814 (Sept. 1992).
- [154] B. Cleve, B. Hartenstein, S. Baranovskii, M. Scheidler, P. Thomas, and H. Baessler, High-field hopping transport in band tails of disordered semiconductors, *Physical Review B* **51**(23), 16705–16713 (June 1995).
- [155] S. Baranovskii, B. Cleve, R. Hess, and P. Thomas, Effective temperature for electrons in band tails, *Journal of Non-Crystalline Solids* **164-166**, 437–440 (Dec. 1993).
- [156] J. Orenstein and M. Kastner, Photocurrent Transient Spectroscopy: Measurement of the Density of Localized States in *a*-As₂Se₃, *Physical Review Letters* **46**(21), 1421–1424 (May 1981).
- [157] S. Baranovskii, H. Cordes, F. Hensel, and G. Leising, Charge-carrier transport in disordered organic solids, *Physical Review B* **62**(12), 7934–7938 (Sept. 2000).
- [158] S. V. Novikov and G. G. Malliaras, Transport energy in disordered organic materials, *physica status solidi (b)* **243**(2), 387–390 (Feb. 2006).
-

BIBLIOGRAFIJA

- [159] D. Goldie, The effect of spatial disorder on the mobility of charge carriers hopping through energetically disordered dipolar lattices, *Journal of Non-Crystalline Solids* **266-269**, 294–298 (May 2000).
- [160] N. Vukmirović and L.-W. Wang, Carrier heating in disordered conjugated polymers in electric field, *Physical Review B* **81**(3) (Jan. 2010).
- [161] E. Tutiš and I. Batistić, Current filamentation and degradation in electronic devices based on amorphous organic layers, *FIZIKA A* **14**(2), 167–178 (2005).
- [162] M. Cölle, M. Büchel, and D. M. de Leeuw, Switching and filamentary conduction in non-volatile organic memories, *Organic Electronics* **7**(5), 305–312 (Oct. 2006).
- [163] H. S. Reehal and C. B. Thomas, Transient conduction characteristics of amorphous thin films of Si 12 Te 48 As 30 Ge 10 in the pre-switching regime, *Journal of Physics D: Applied Physics* **10**(5), 737–752 (Apr. 1977).
- [164] J. Scott, S. Ramos, and G. Malliaras, Transient space-charge-limited current measurements of mobility in a luminescent polymer, *Journal of Imaging Science and Technology* **43**(3), 233–236 (1999).
- [165] D. M. Goldie, Transient space-charge-limited current pulse shapes in molecularly doped polymers, *Journal of Physics D: Applied Physics* **32**(23), 3058–3067 (Dec. 1999).
- [166] P. N. Murgatroyd, Theory of space-charge-limited current enhanced by Frenkel effect, *Journal of Physics D: Applied Physics* **3**(2), 151–156 (Feb. 1970).
- [167] R. Richert, L. Pautmeier, and H. Bässler, Diffusion and drift of charge carriers in a random potential: Deviation from Einstein's law, *Physical Review Letters* **63**(5), 547–550 (July 1989).
- [168] L. Pautmeier, R. Ichert, and H. Bässler, Anomalous time-independent diffusion of charge carriers in a random potential under a bias field, *Philosophical Magazine Part B* **63**(3), 587–601 (Mar. 1991).
- [169] D. Poplavskyy, W. Su, and F. So, Bipolar charge transport, injection, and trapping studies in a model green-emitting polyfluorene copolymer, *Journal of Applied Physics* **98**(1), 014501 (2005).

-
- [170] P. Mark and W. Helfrich, Space-Charge-Limited Currents in Organic Crystals, *Journal of Applied Physics* **33**(1), 205 (1962).
- [171] A. Many, S. Weisz, and M. Simhony, Space-Charge-Limited Currents in Iodine Single Crystals, *Physical Review* **126**(6), 1989–1995 (June 1962).
- [172] M. Simhony and A. Shaulof, Investigation of Trapping in Iodine Single Crystals by Repeating Carrier Injection, *Physical Review* **146**(2), 598–600 (June 1966).
- [173] T. Esward, S. Knox, H. Jones, P. Brewer, C. Murphy, L. Wright, and J. Williams, A metrology perspective on the dark injection transient current method for charge mobility determination in organic semiconductors, *Journal of Applied Physics* **109**(9), 093707 (2011).
- [174] S. C. Tse, S. W. Tsang, and S. K. So, Polymeric conducting anode for small organic transporting molecules in dark injection experiments, *Journal of Applied Physics* **100**(6), 063708 (2006).
- [175] M. Abkowitz, J. S. Facci, and J. Rehm, Direct evaluation of contact injection efficiency into small molecule based transport layers: Influence of extrinsic factors, *Journal of Applied Physics* **83**(5), 2670 (1998).
- [176] D. Poplavskyy, J. Nelson, and D. D. C. Bradley, Ohmic hole injection in poly(9,9-dioctylfluorene) polymer light-emitting diodes, *Applied Physics Letters* **83**, 707 (2003).
- [177] D. Monroe and M. Kastner, Exactly exponential band tail in a glassy semiconductor, *Physical Review B* **33**(12), 8881–8884 (June 1986).
- [178] S. M. Tuladhar, D. Poplavskyy, S. A. Choulis, J. R. Durrant, D. D. Bradley, and J. Nelson, Ambipolar charge transport in films of methanofullerene and poly (phenylenevinylene)/methanofullerene blends, *Advanced Functional Materials* **15**(7), 1171–1182 (2005).
- [179] P. M. Borsenberger, L. T. Pautmeier, and H. Bässler, Nondispersive-to-dispersive charge-transport transition in disordered molecular solids, *Phys. Rev. B* **46**, 12145–12153 (Nov 1992).
- [180] J. C. Scott, Metal–organic interface and charge injection in organic electronic devices, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **21**(3), 521 (2003).

BIBLIOGRAFIJA

- [181] T. Ng, W. Silveira, and J. Marohn, Dependence of Charge Injection on Temperature, Electric Field, and Energetic Disorder in an Organic Semiconductor, *Physical Review Letters* **98**(6) (Feb. 2007).
- [182] A. K. Mahapatro and S. Ghosh, Schottky energy barrier and charge injection in metal/copper-phthalocyanine/metal structures, *Applied Physics Letters* **80**(25), 4840 (2002).
- [183] P. Emtage and J. O'Dwyer, Richardson-Schottky Effect in Insulators, *Physical Review Letters* **16**(9), 356–358 (Feb. 1966).
- [184] H. Bäessler, Injection, transport and recombination of charge carriers in organic light-emitting diodes, *Polymers for Advanced Technologies* **9**(7), 402–418 (1998).
- [185] J. Scott and G. G. Malliaras, Charge injection and recombination at the metal-organic interface, *Chemical Physics Letters* **299**, 115–119 (Jan. 1999).
- [186] V. I. Arkhipov, E. V. Emelianova, Y. H. Tak, and H. Bäessler, Charge injection into light-emitting diodes: Theory and experiment, *Journal of Applied Physics* **84**(2), 848 (1998).
- [187] I. H. Campbell, P. S. Davids, D. L. Smith, N. N. Barashkov, and J. P. Ferraris, The Schottky energy barrier dependence of charge injection in organic light-emitting diodes, *Applied Physics Letters* **72**(15), 1863 (1998).

Rođen sam 1980. g. u Zagrebu. Srednjoškolsko obrazovanje stekao sam u XV. Gimnaziji. Godine 1999. upisao sam inženjerski smjer studija fizike na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu (PMF) Sveučilišta u Zagrebu. Titulu diplomiranog inženjera fizike stekao sam na tom fakultetu 2005. g. Od 2007. g. sam zaposlen kao znanstveni novak na Institutu za fiziku, gdje radim, pod mentorstvom dr. Eduarda Tutiša, na računalnom modeliranju transporta naboja u neuređenim organskim materijalima. Ovaj istraživački rad provodim u sklopu doktorskog studija fizike kondenzirane tvari, upisanog 2008. g. na PMF-u Sveučilišta u Zagrebu.

Istraživački rad je rezultirao objavom tri znanstvena članka u CC-žurnalima, a rezultate sam predstavio i na pet međunarodnih i tri domaće znanstvene konferencije.

Objavljeni radovi

3. I. Jurić, I. Batistić i E. Tutiš, “*Beyond the effective temperature: The electron ensemble at high fields in disordered organics*”, *Physical Review B* **82**, 165205 (2010).
2. E. Tutiš, I. Jurić i I. Batistić, “*Particle-Energy Distribution and Effective Temperature for the Hopping Transport in One-dimensional Disordered System*”, *Croatica Chemica Acta* **83**, 87 (2010).
1. I. Jurić, I. Batistić i E. Tutiš, “*Recombination at heterojunctions in disordered organic media: Modeling and numerical simulations*”, *Physical Review B* **77**, 165304 (2008).