

TRANSPORT NÁBOJE V π -KONJUGOVANÝCH POLYMERNÍCH POLOVODIČÍCH

PETR TOMAN, MIROSLAV MENŠÍK a JIŘÍ PFLERGER

Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v.v.i., Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6
toman@imc.cas.cz

Došlo 2.6.20, přijato 15.6.20.

Klíčová slova: polymerní polovodič, pohyblivost nosičů náboje, energetická neuspořádanost, valenční pás, přeskoky náboje, tranzistor řízený polem

Obsah

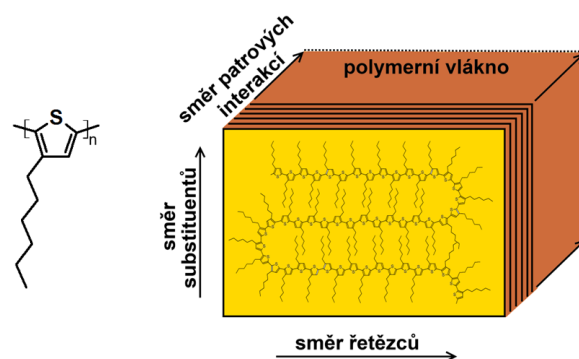
1. Úvod
2. Energetická hustota stavů valenčního pásu a pohyb náboje po řetězci
3. Řetězcové přenosové integrály
4. Lokální energie
5. Hustota stavů v P3HT
6. Modelové uspořádání polymerních řetězců
7. Transport náboje mezi řetězci
8. Meziřetězcové přenosové integrály
9. Koncentračně závislá děrová pohyblivost v krystalické a amorfni fázi
10. Závěr

1. Úvod

S rozvojem tištěné organické elektroniky roste potřeba vývoje polymerních materiálů s vysokou pohyblivostí nosičů náboje^{1–3}. Polymerní polovodiče jsou materiály s vlastnostmi na rozhraní anorganických polovodičů a organických molekulárních látek. Jsou tvořeny π -konjugovanými polymerními řetězci, podél nichž je náboj díky vzájemné interakci sousedních p_z orbitalů částečně delokalizován. Polymerní řetězce jsou ale vázány v pevné látce mnohem slabšími van der Waalsovými interakcemi, přenos náboje na sousední řetězec je méně pravděpodobný a náboj se pohybuje nekoherentními přeskoky, během nichž má polymerní řetězec dostatek času k reorganizaci molekulární struktury. U polymerů obsahujících aromatické struktury fenylenového, thiofenového nebo pyrrolového typu se však uplatňují též π - π interakce, které mohou být díky násobnému působení poměrně silné. Nicméně, díky slabým mezimolekulárním interakcím je ve srovnání s krystalickými anorganickými polovodiči struk-

tura organických materiálů mnohem méně uspořádaná. Meziřetězcové vzdálenosti nejsou stejné, což vede k distribuci mezimolekulárních interakcí a tím i k distribuci vlastních energií molekulárních orbitalů příslušících jednotlivým polymerním segmentům. V případě většiny polymerů se projevuje i flexibilita polymerního řetězce, která má za následek distribuci vazebných úhlů mezi jednotlivými monomerními jednotkami hlavního řetězce i bočních skupin⁴. Výjimkou jsou tzv. žebříčkové polymery, ve kterých je struktura stabilizována. Z uvedeného je zřejmé, že energetická struktura polymerních polovodičů je silně ovlivněna nejen chemickou strukturou, ale ve zvýšené míře bude záviset i na nadmolekulární struktuře látky.

Elektronické součástky založené na polymerních polovodičích jsou v organické elektronice zpravidla připravovány jako vícevrstevné struktury tiskem či jinými nanosovými technikami z roztoků. V závislosti na podmínkách přípravy a požadavcích na výslednou strukturu bývá tloušťka jednotlivých vrstev v rozmezí od desítek nanometrů až do jednotek mikrometrů. Tyto vrstvy obvykle obsahují uspořádané krystalické domény velikosti desítek až stovek nanometrů oddělené amorfni fází. Řada lineárních konjugovaných polymerů, jako např. poly(3-hexylthiofen-2,5-diyl) (P3HT), vytváří v rámci těchto domén lamelární struktury (viz obr. 1)^{5,6}. Je-li k takovému vzorku přiloženo vysokofrekvenční střídavé napětí, kmitavý pohyb nábojů je omezen na dobře vodivé konjugované polymerní řetězce a stačí sledovat frekvenci přiloženého elektrického pole. Je-li však k takovému vzorku přiloženo nízkofrekvenční nebo stejnosměrné elektrické napětí, náboj je nucen pohybovat se v polymeru pomocí přeskoků mezi řetězci, protože délka lineární sekvence polymeru je kvůli skládání polymerního řetězce do lamel omezená. V krystalické fázi je pak transport výrazně anizotropní s preferencí směrů,

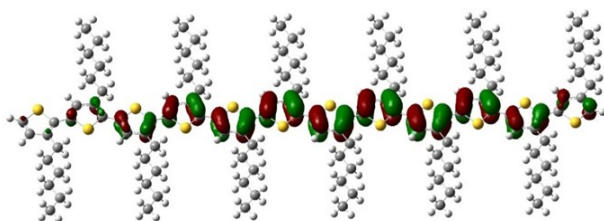


Obr. 1. Konstituční jednotka P3HT (vlevo) a lamelární struktura polymerního vlákna formovaného π - π patrovými interakcemi (vpravo)

v nichž jsou přenosové integrály, které určují pravděpodobnost přeskoků, největší. Amorfni rozhraní krystalických domén pak představuje „úzké hrdlo“ pro transport náboje a určuje makroskopické elektrické transportní vlastnosti polymeru.

Při vytváření modelu transportu v organických materiálech se musíme zajímat v první řadě o míru lokalizace či delokalizace nosičů náboje na jednotlivých molekulách, resp. na strukturálních jednotkách polymeru (viz obr. 2). Odhlédneme-li od jevů vyššího řádu, lze říci, že s rostoucím přenosovým integrálem mezi sousedními p_z orbitaly π -konjugovaného polymeru narůstá také delokalizace nosičů náboje přes více monomerních jednotek. Vysoké hodnoty přenosových integrálů jsou typické pro kovalentně vázané opakující se jednotky polymerního řetězce nebo pro sloupcové diskotických molekul vzájemně interagující patrovými π - π interakcemi. Pro popis transportu delokalizovaných nábojů je pak třeba použít kvantově mechanické modely uvažující koherentní přenos náboje mezi jednotlivými strukturálními jednotkami nebo molekulami. Naopak pokud se energie nosiče náboje náhodně liší v závislosti na tom, na které molekule se náboj nachází, jsou nosiče náboje více lokalizovány na jednotlivých jednotkách. V takovém případě hovoříme o energeticky neuspořádaném materiálu. Lokalizovaný náboj v těchto materiálech zůstává na určitém místě dostatečně dlouho, aby se mohl vlivem elektronově–fononových interakcí termalizovat. V důsledku termalizace nosiče náboje ztrácí kvantovou koherenci a jejich pohyb lze popisovat pomocí semiklasických modelů. Pro organické materiály je takový transport typický a je popisován jako přeskokový (hopping) mechanismus transportu náboje mezi slabě vázanými molekulami, polymerními řetězci nebo konjugovanými sekvencemi (viz např. ref⁷).

Strukturální neuspořádanost v lineárních konjugovaných polymerech je dána především neuspořádaností torzních úhlů mezi sousedními konstitučními jednotkami π -konjugovaného polymerního řetězce, jež je důsledkem více či méně stericky brzděných rotací kolem jednonových vazeb. Tato neuspořádanost může být popsána buď pomocí tyčového modelu, nebo pomocí spojitě zakřiveného



Obr. 2. Nejvyšší obsazený orbital (HOMO) dodeka(3-hexylthiophen-2,5-diyl)u, jenž je modelem konjugovaného segmentu polymeru P3HT. Přes orbitály HOMO konjugovaných segmentů polymeru probíhá transport děr (kladných nábojů) v polymeru. Kvantově chemický výpočet tohoto orbitalu byl proveden metodou B3LYP/6-31G*. Byla uvažována rovinná molekulární konformace hlavního řetězce vyskytující se v krystalické fázi tohoto polymeru

modelu. Zatímco tyčový model předpokládá spíše kratší (odpovídající konjugační délce) ideálně uspořádané „tyčové“ segmenty řetězce oddělené strukturálními defekty, spojitě zakřivený model uvažuje dlouhé řetězce mající náhodné strukturální poruchy, zpravidla torzi, mezi každými dvěma sousedními konstitučními jednotkami. Tyčový model je vhodnější pro popis dobře uspořádaných krystalických domén, pro amorfni fázi je vhodnější spojitě zakřivený model.

Pro různé modelové struktury polymeru pak byly navrženy různé modely transportu náboje. Transport náboje v organických látkách byl donedávna modelován téměř výhradně pomocí gaussovského modelu neuspořádanosti (Gaussian disorder model, GDM) vytvořeného Bässlere⁸, který uvažuje nahodilé přeskoky náboje mezi body prostoru, v nichž jsou lokalizovány stavy s Gaussovým rozdělením energií. Tento převážně fenomenologický model dobře popisuje transport náboje v izotropních nízkomolekulárních látkách a do jisté míry je aplikovatelný i pro polymery^{9–11}. Na druhou stranu však tento model není schopen zahrnout delokalizaci náboje podél konjugovaného řetězce, a proto neumožňuje korelovat výsledky elektrických měření na makroskopických vzorcích přímo s molekulární strukturou látek, a nemůže tak pomoci při cíleném výběru materiálů pro funkční elektronické komponenty¹². Proto je nyní věnována velká pozornost v oblasti materiálového výzkumu organických polovodičů možnostem rozšíření GDM na molekulární úroveň zahrnutím skutečné hustoty stavů valenčního (nebo vodivostního) pásu určené pomocí metod kvantové teorie pevných látek¹³.

2. Energetická hustota stavů valenčního pásu a pohyb náboje po řetězci

Hlavní řetězec lineárního konjugovaného polymeru si můžeme představit jako řadu N vzájemně interagujících center (konstitučních jednotek), v nichž se může nacházet nosič náboje. Jelikož u většiny organických materiálů výrazně převládá děrová vodivost nad elektronovou, budeme pro jednoduchost předpokládat pouze jeden typ nosičů – díry. Z hlediska kvantové mechaniky můžeme transport náboje podél řetězce popsat těsnovazebným Hamiltoniánem¹⁴:

$$H = \sum_{n=1}^N \left[\varepsilon_n a_n^+ a_n - b_{n,n+1} (a_{n+1}^+ a_n + a_n^+ a_{n+1}) \right] \quad (1)$$

kde a_n a a_n^+ jsou anihilační a kreační operátory díry nacházející se v n -tém centru, ε_n je energie díry nacházející se v tomto centru a $b_{n,n+1}$ je efektivní přenosový integrál, jenž popisuje sílu interakce mezi sousedními centry n a $n+1$. Rozdělení molekulárních parametrů ε_n a $b_{n,n+1}$ lze spočítat pomocí kvantově chemických metod kombinovaných s modelem neuspořádanosti polymeru. Následně řešením bezčasové Schrödingerovy rovnice:

$$H|i\rangle = E_i|i\rangle \quad (2)$$

lze nalézt vlastní stavy $|i\rangle$ nosiče náboje na řetězci. Vlastní energie E_i pak vytvářejí energetické spektrum (density of states, DOS) valenčního pásu polymeru. Vlnové funkce $|i\rangle$ je výhodné uvažovat ve formě lineární kombinace stavů $|\alpha_n\rangle$ lokalizovaných na jednotlivých monomerních jednotkách:

$$|i\rangle = \sum_{n=1}^N c_{i,\alpha_n} |\alpha_n\rangle \quad (3)$$

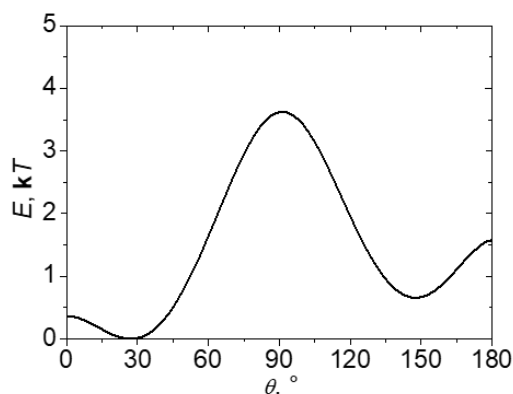
3. Řetězcové přenosové integrály

Pro jednoduchost uvažujme pouze dvě stejné molekuly, každou s jediným orbitalem. Pokud jsou tyto molekuly daleko od sebe, jejich orbitalové energie jsou stejné. Přiblížíme-li je k sobě, jejich orbitály začnou spolu interagovat a vytvoří se dva orbitály s rozdílnými energiemi, společné pro obě molekuly. Polovina rozdílu orbitalových energií takto vzniklého dimeru se pak rovná efektivnímu přenosovému integrálu $b_{1,2}$ z Hamiltoniánu (I)¹⁵. Budou-li tyto molekuly rozdílné s orbitalovými energiemi ε_1 a ε_2 , bude:

$$b_{1,2} = \frac{1}{2} \sqrt{(E_+ - E_-)^2 - (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2} \quad (4)$$

kde $(E_+ - E_-)$ je rozštěpení energií dimeru.

Obecně při vzniku dimeru může některý orbital jedné monomerní jednotky interagovat s více orbitály druhé konstituční jednotky. V takovém případě se jejich interakce popisuje maticí přenosových integrálů. V případě lineárních konjugovaných polymerů je však z obsazených orbitalů obvykle nejvýznamnější pouze vzájemná interakce nejvyšších obsazených orbitalů (highest occupied molecular orbital, HOMO), jež určuje děrovou pohyblivost, a z neobsazených orbitalů pouze vzájemná interakce nejnižších neobsazených orbitalů (lowest unoccupied molecu-



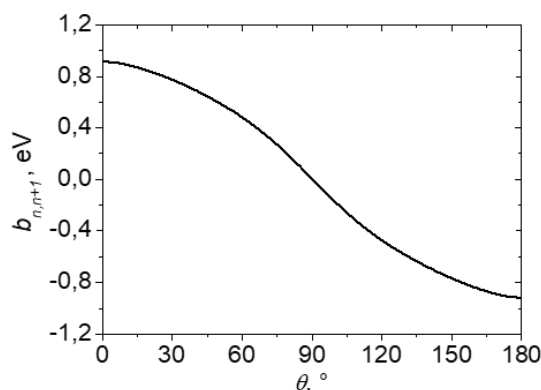
Obr. 3. Řez energetické nadplochy podél torzního úhlu θ mezi thiofenovými jednotkami bithiofenu. Výpočet byl proveden kvantově chemickou metodou MP2/aug-cc-pVTZ//MP2/cc-pVDZ. Křivka ukazuje rozdíl energie E vzhledem k minimu

lar orbital, LUMO), která určuje elektronovou pohyblivost.

Sousední monomerní jednotky v hlavním řetězci lineárního konjugovaného polymeru jsou obvykle spojeny jednou jednoduchou vazbou, kolem níž může docházet ke zkroucení (torzi) řetězce. V závislosti na torzním úhlu se mění jak energie této vazby, tak i příslušný přenosový integrál. Na obr. 3 je uveden příklad závislosti celkové energie dimeru thiofenu na torzním úhlu spočtený kvantově chemickými metodami. Je vidět, že energie nabývá globálních minim při 27° a 333° a dvou dalších lokálních minim při 148° a 212°, přičemž energetická bariéra dosahuje hodnot několika jednotek kT při pokojové teplotě ($kT \approx 0,025$ eV). Tento energetický profil určuje distribuci torzních úhlů v izolovaném polymerním řetězci (ve vakuu) a ve zředěných roztocích, kterou lze získat z Boltzmannova rozdělení. V pevné fázi je pak rozdělení torzních úhlů modifikováno vzájemnými interakcemi mezi řetězci. Obr. 4 ukazuje závislost přenosového integrálu na torzním úhlu tohoto dimeru. Zatímco pro rovinné uspořádání monomerních jednotek (torzní úhel 0° nebo 180°) nabývá absolutní hodnota přenosového integrálu maxima, pro kolmé postavení thiofenových kruhů vymizí, neboť vymizí i vzájemný překryv HOMO orbitalů obou monomerních jednotek.

4. Lokální energie

Transport náboje v polymerech i jiných organických materiálech je výrazně ovlivňován energetickou neuspořádaností lokálních energií ε_n jednotlivých center (konstitučních jednotek polymeru). Zdrojem energetické neuspořádanosti jsou zejména iontové a polární příměsi, ale také strukturní neuspořádanost, v jejímž důsledku jednotlivé monomerní jednotky podléhají různému silovému působení svého okolí. Významným zdrojem energetické neuspořádanosti bývají také molekuly kyslíku difundující do organických látek ze vzduchu a vytvářející



Obr. 4. Závislost přenosového integrálu $b_{n,n+1}$ mezi thiofenovými jednotkami bithiofenu na torzním úhlu θ spočtená kvantově chemickou metodou BPW91/aug-cc-pVTZ//MP2/cc-pVDZ

s organickými molekulami komplexy s přenosem náboje vyznačující se velkým dipólovým momentem, viz např. odkazy^{16–18}. Formování a vlastnosti těchto komplexů závisí na způsobu a podmínkách přípravy vzorků (např. parciálním tlaku kyslíku), jejich zapouzdření apod. Jelikož jsou příměsi a poruchy v zásadě náhodně rozloženy, má jimi způsobená lokální energetická neuspořádanost téměř vždy tvar Gaussova rozdělení, jehož pološířka σ bývá v čistých polymerech okolo 0,1 eV. Je třeba poznamenat, že vzhledem k dalekosahovému charakteru coulombických interakcí bývají energie ε_n blízkých center výrazně korelovány, což snižuje vliv energetické neuspořádanosti na transport náboje. V kopolymerech, tj. polymerech obsahujících chemicky různé konstituční jednotky, může být energetická neuspořádanost výrazně zvýšena vlivem rozdílu lokálních energií těchto jednotek, a to v závislosti na způsobu řazení v kopolymeru (náhodné, blokové, střídavé).

Lokální energii ε_n lze v první aproximaci spočítat kvantově chemickými metodami jako orbitalovou energii nejvyššího obsazeného orbitalu (HOMO) příslušné konstituční jednotky. Jelikož tuto jednotku je třeba z důvodu proveditelnosti výpočtu uvažovat samostatně bez jejího navázání na řetězec, nenasycené vazby se zpravidla zakončují atomy vodíku. Následně je třeba k takto spočtené energii připočítat energii E_{ext} interakce nosiče náboje lokalizovaného na dané jednotce s okolím. Označíme-li si:

$$V_{\text{ext}}(\vec{r})$$

coulombický potenciál všech nábojů a dipólů v blízkosti dané jednotky, pak v aproximaci zamrzlých orbitalů bude¹⁴:

$$E_{\text{ext}} = e \langle \text{HOMO} | V_{\text{ext}}(\vec{r}) | \text{HOMO} \rangle \quad (5)$$

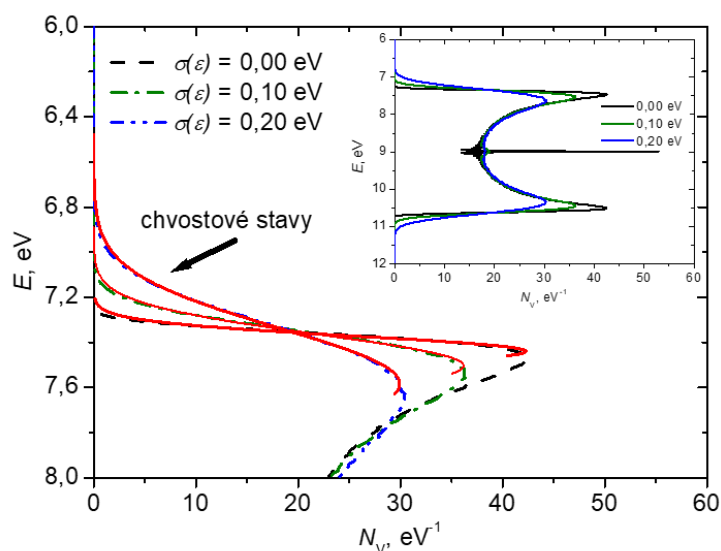
kde e je elementární náboj a symbol $\langle \text{HOMO} | \dots | \text{HOMO} \rangle$ značí středování přes vlnové funkce HOMO orbitalů.

5. Hustota stavů v P3HT

Jako příklad aplikace výše uvedeného modelu je na obr. 5 ukázána hustota stavů valenčního pásu amorfni fáze P3HT spočtená řešením Schrödingerovy rovnice (2). Vidíme, že celkový tvar pásu se výrazně liší od Gaussovy křivky. Nicméně „chvostové“ stavy při hraně valenčního pásu, které se při transportu náboje při nízkých koncentracích uplatňují nejvíce, lze dobře aproximovat polovinou Gaussovy křivky, jak je ukázáno na obr. 5. Při vyšší koncentraci nosičů náboje, které je lokálně dosahováno např. v tranzistorech řízených elektrickým polem (field-effect transistor, FET), se však na transportu podílejí i stavy z vrcholu hrany valenčního pásu nebo i nižší a je třeba uvažovat skutečný tvar pásu. Šířka pásu odpovídá zhruba čtyřnásobku průměrného přenosového integrálu. Zvýšená hustota stavů kolem osy pásu souvisí s přítomností strukturní neuspořádanosti (náhodné torzní úhly mezi sousedními jednotkami). V případě krystalické fáze je vliv neuspořádanosti menší a tvar valenčního pásu se blíží struktuře diskretních hladin pravidelných lineárních polyenů počítané Hückelovou metodou:

$$E_i = \varepsilon + 2b \cos \frac{k\pi}{N+1}, \quad k = 1, \dots, N \quad (6)$$

kde N je délka polyenu a ε a b mají obdobný význam jako v Hamiltoniánu (1).

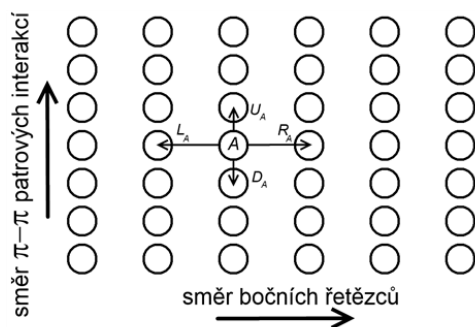


Obr. 5. Hustota stavů $N_V(E)$ ve valenčním pásu amorfni fáze P3HT spočtená pro délku konjugovaných segmentů $N = 80$ a pro různé hodnoty lokální energetické neuspořádanosti $\alpha(\varepsilon)$

6. Modelové uspořádání polymerních řetězců

Rovnoběžné uspořádání segmentů jednotlivých řetězců lineárních konjugovaných polymerů vede k zesílení vzájemných interakcí mezi p_z orbitaly sousedních segmentů. V důsledku těchto tzv. „ π - π patrových interakcí“ polymery často preferenčně krystalizují v lamelární struktuře^{5,6,19}. Příklad takové struktury je ukázán na obr. 1. Jednotlivé konjugované segmenty daného polymerního řetězce jsou poskládány do lamely šířky řádově desítek nm, přičemž van der Waalovy interakce mezi řetězcovými segmenty v lamelě zajistí těsné uspořádání alkylových bočních řetězců. Jednotlivé lamely jsou pak poskládány do polymerního vlákna. Takové poskládání řetězce prostorově omezuje transport náboje po řetězci na vzdálenost ca. desítek nm. V důsledku toho je řetězcový transport pozorován pouze při vysokých frekvencích přiloženého pole (řádově desítky GHz). Naopak silná π - π patrová interakce mezi sousedními lamelami umožňuje poměrně snadný přeskokový transport nosičů náboje ve směru polymerního vlákna. Každý segment řetězce v polymerním vlákne s lamelární strukturou sousedí se čtyřmi dalšími segmenty, dvěma ve směru π - π patrových interakcí a dvěma ve směru bočních řetězců, jak je to schematicky znázorněno na obr. 6. Každý segment A řetězce, znázorněný kolečkem, je charakterizován množinou vlastních stavů $|i\rangle$ (viz rovnice (3)), v nichž se může nacházet nosič náboje. Obvykle postačí uvažovat pouze přeskoky mezi nejbližšími sousedy, jež jsou v obr. 6 označeny L_A , R_A , D_A a U_A . Bývá výhodné uvažovat modelovanou oblast jako periodickou s „elementární buňkou“ ca. 20×20 segmentů a periodickými okrajovými podmínkami ve dvou rozměrech. Vzájemné polohy řetězců lze spočítat molekulárně dynamickými metodami. Alternativně je možné v krystalické fázi využít experimentální krystalografická data dostupná např. v Cambridgeské krystalografické databázi.

Model amorfni fáze je obdobný, ale s tím rozdílem, že oba směry v rovině kolmé na směr řetězce jsou ekvivalentní kvůli pseudonáhodným torzím řetězce, které nedovolují rozlišit směr π - π patrových interakcí a směr bočních řetězců.



Obr. 6. Schematické uspořádání polymerních řetězců v krystalické fázi. Rovnoběžné konjugované segmenty řetězců jsou znázorněny kolečky. Možné přeskoky ze segmentu A jsou znázorněny šipkami

ců. Rozložení vzdáleností řetězců lze pak buď opět modelovat molekulárně dynamickými metodami, nebo zjednodušeně uvažovat pouze průměrnou vzdálenost d_{dens} odhadnutou z hustoty polymeru:

$$d_{\text{dens}} = \sqrt{\frac{M_m}{N_A \rho l}} \doteq 0,81 \text{ nm} \quad (7)$$

kde M_m je molární hmotnost monomerní jednotky, N_A je Avogadrovo číslo, ρ hustota polymeru a l je vzdálenost mezi sousedními jednotkami řetězce.

7. Transport náboje mezi řetězci

Na rozdíl od koherentního přenosu nosičů náboje po konjugovaných segmentech řetězců, jsou přeskoky nosičů náboje mezi řetězci výrazně pomalejší kvůli nižším hodnotám meziřetězcových přenosových integrálů, a proto je třeba mezi každými dvěma následujícími přeskoky uvažovat termalizaci nosiče náboje na řetězci. Termalizace probíhá v časové škále několika pikosekund, během nichž se pravděpodobnosti obsazení jednotlivých stavů daného segmentu řetězce ustálí podle Fermiho-Diracova rozdělení. Při popisu meziřetězcových přeskoků je tedy třeba uvažovat následující kroky: (a) náboj přeskočí na nějaký neobsazený stav segmentu A , (b) pravděpodobnost obsazení jednotlivých stavů segmentu A termalizuje do Fermiho-Diracova rozdělení, (c) náboj přeskočí z nějakého stavu segmentu A do jednoho z volných stavů sousedního segmentu B .

Řetězce konjugovaných polymerů jsou poměrně snadno ohebné a vyznačují se silnou elektronově-fononovou interakcí^{20,21}. Proto přítomnost přebytečného náboje na řetězci způsobí jeho deformaci, která se pohybuje spolu s nábojem. Tento vázaný stav nosiče náboje a jím způsobené deformace řetězce se nazývá polaron. Pohyb polaronu v polymeru se popisuje četností $\nu_{i \rightarrow j}$ jeho přeskoků mezi výchozím stavem i s energií E_i lokalizovaného na segmentu A a konečným stavem j s energií E_j na sousedním segmentu B , kterou lze spočítat na základě semiklasické Marcusovy teorie pomocí vzorce²²:

$$\nu_{i \rightarrow j} = \frac{J_{ij}^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda_{ij} kT}} \exp\left(\frac{-(E_i - E_j - \lambda_{ij})^2}{4\lambda_{ij} kT}\right) \quad (8)$$

kde λ_{ij} je reorganizační energie, představující energii deformace segmentů A a B spojenou s přeskokem náboje z počátečního stavu i do konečného stavu j , a J_{ij} je efektivní meziřetězcový přenosový integrál mezi těmito stavy. Reorganizační energii λ_{ij} je zpravidla možné považovat za přibližně stejnou pro všechny dvojice stavů i a j a její typická hodnota v polymerech je několik desetin elektronvltu (viz např. cit.²³).

Z četností přeskoků $\nu_{i \rightarrow j}$ mezi stavy a pravděpodobností p_i a p_j obsazení počátečního a konečného stavu je

možné lehce spočítat pravděpodobnosti přeskoků $T_{A \rightarrow B}$ mezi sousedními segmenty A a B :

$$T_{A \rightarrow B} = \sum_{\substack{i \in A \\ j \in B}} p_i(E_i)(1 - p_j(E_j)) v_{i \rightarrow j} \quad (9)$$

kde sumace probíhá přes všechny stavy příslušného segmentu řetězce. Z těchto pravděpodobností přeskoků lze pak sestavit řídicí rovnici popisující pohyb nosičů náboje v modelovaném polymeru:

$$\frac{dP_B(t)}{dt} = \sum_A (T_{A \rightarrow B} - T_{B \rightarrow A}) \quad (10)$$

kde $P_B(t)$ je počet nosičů náboje na segmentu B v čase t . Označíme-li vzdálenost mezi segmenty sousedních řetězců d a přiložíme-li elektrické pole F ve směru π - π patrových interakcí nebo bočních řetězců (viz obr. 6), pohyblivost v daném směru bude:

$$\mu = \frac{d}{F} (T_{A \rightarrow B} - T_{B \rightarrow A}) \quad (11)$$

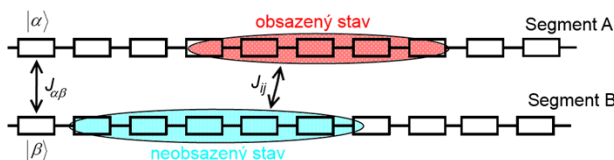
přičemž průměrování probíhá přes všechny páry A, B sousedních segmentů, pro něž segment A je na vyšším elektrickém potenciálu než segment B .

8. Meziřetězcové přenosové integrály

S využitím rozvoje (3) vlastních stavů i a j nosiče náboje lokalizovaných na segmentech A a B sousedních řetězců lze vyjádřit přenosové integrály J_{ij} mezi těmito stavy pomocí přenosových integrálů $J_{\alpha\beta}$ mezi HOMO odpovídajících monomerních jednotek α a β (viz obr. 7):

$$J_{ij} = \sum_{\substack{\alpha \in A \\ \beta \in B}} c_{i,\alpha} c_{j,\beta} J_{\alpha\beta} \delta_{\alpha\beta} \quad (12)$$

kde sumace probíhá přes všechny monomerní jednotky α a β odpovídajícího segmentu A nebo B a $\delta_{\alpha\beta}$ je Kroneckerovo delta vyjadřující fakt, že uvažujeme přenosové integrály pouze mezi nejbližšími monomerními jednotkami.



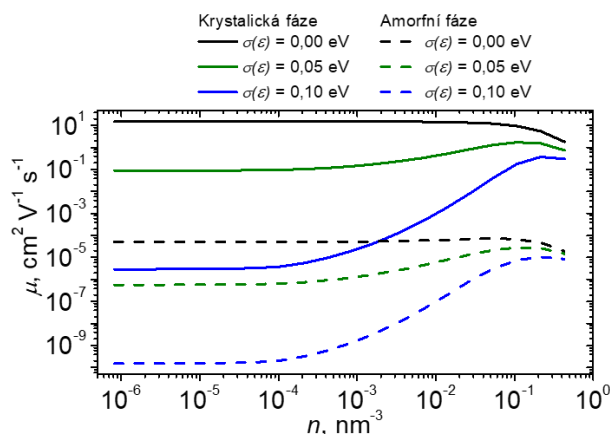
Obr. 7. Rozvoj meziřetězcových přenosových integrálů J_{ij} mezi vlastními stavy i a j pomocí přenosových integrálů mezi stavy α a β lokalizovanými na konstitučních jednotkách polymeru. Pro děrový transport stavy α a β odpovídají orbitalům HOMO

Přenosové integrály $J_{\alpha\beta}$ mezi orbitály HOMO konstitučních jednotek sousedních řetězců lze v zásadě počítat stejnými kvantově chemickými metodami jako řetězcové přenosové integrály. Je však vhodné při těchto výpočtech brát v potaz poměrně velkou vzdálenost mezi těmito jednotkami, a proto použít báze atomárních orbitalů s co nejlepším asymptotickým chováním v prostoru, např. funkce Slaterova typu používané v programu Amsterdam Density Functional (ADF)^{24–26}.

9. Koncentračně závislá děrová pohyblivost v krystalické a amorfni fázi

Na obr. 8 je znázorněna spočtená závislost děrové pohyblivosti na koncentraci nosičů náboje a míře energetické neuspořádanosti v krystalické a amorfni fázi P3HT. Výpočty byly provedeny pro vnější elektrické pole 10^7 V/m, jež bylo v případě krystalické fáze orientováno ve směru π - π patrových interakcí.

Tvar závislosti spočtených pro krystalickou a amorfni fázi je podobný, hodnoty pohyblivosti v krystalické fázi jsou však asi o pět řádů vyšší než ve fázi amorfni. To odpovídá experimentálním měřením pohyblivosti provedeným na vzorcích se strukturou tenkovrstvého tranzistoru řízeného elektrickým polem (FET), podle nichž snížení neuspořádanosti polymerních řetězců, dosažené např. použitím směsných rozpouštědel nebo stárnutím roztoku před nanášením, vede k výraznému zvýšení pohyblivosti nosičů náboje^{27,28}. Pokud v materiálu nebude žádná energetická neuspořádanost, pohyblivost nebude záviset na koncentraci až do hodnot kolem 10^{-2} nm⁻³. Pro vyšší koncentrace pohyblivost slabě klesá kvůli nižší hustotě neobsazených stavů s energií vhodnou pro přeskokový transport (viz exponenciální funkci v rovnici (8)). Zvyšování energetické neuspořádanosti vede k poklesu pohyblivosti o několik



Obr. 8. Koncentrační závislost pohyblivosti $\mu(n)$ děr v krystalické a amorfni fázi P3HT spočtená pro různé hodnoty lokální energetické neuspořádanosti $\sigma(\epsilon)$

řádů, což si lze vysvětlovat záchytem nosičů náboje v pastech, tj. na segmentech se stavy s nízkou energií. Pokud se však zvyšuje koncentrace nosičů náboje nad ca. 10^{-4} nm^{-3} , tyto pasti se zaplňují a jejich vliv na pohyblivost nosičů náboje klesá.

Transport nosičů náboje v polykrystalických materiálech probíhá převážně přes poměrně dobře vodivé různě orientované krystalické domény spojené amorfni fází s mnohem menší vodivostí. Pohyblivost nosičů náboje v takovém prostředí může být vypočtena jako vážený harmonický průměr pohyblivostí μ_{kryst} a μ_{amorf} v krystalické a amorfni fázi:

$$\mu_w = \frac{w+1}{w/\mu_{\text{kryst}} + 1/\mu_{\text{amorf}}} \quad (13)$$

kde váhový faktor $w = L_{\text{kryst}}/L_{\text{amorf}}$ představuje poměr celkových drah L_{kryst} a L_{amorf} , jež náboj projde v krystalické resp. amorfni fázi. Je třeba poznamenat, že při výpočtu pohyblivostí μ_{kryst} a μ_{amorf} je třeba provést středování pro různé orientace elektrického pole v dané fázi.

10. Závěr

Transport náboje v polymerních materiálech závisí nejen na chemické struktuře polymeru, ale silně i na jeho nadmolekulárním uspořádání v pevné fázi. V článku jsou ukázány závislosti pohyblivosti náboje na koncentraci nosičů náboje pro dva mezní případy amorfniho a krystalického polymeru. V případě amorfniho polymeru je pohyblivost nosičů náboje nižší a výrazně závisí na jejich koncentraci. V případě nejčastějšího případu polykrystalického polymeru lze hodnotu pohyblivosti odhadnout jako vážený průměr pohyblivosti v obou fázích. Tvar koncentrační závislosti pohyblivosti se pak blíží hodnotám v amorfni fázi, což odpovídá fyzikální zkušenosti, že vlastnosti makroskopicky pozorované pohyblivosti nosičů náboje jsou dány „úzkým hrdlem“ transportu.

Autoři děkují za finanční podporu Ministerstvu školství, mládeže a tělovýchovy České republiky v rámci Národního programu udržitelnosti I (NPU I), projektu POLY-MAT, LO1507.

LITERATURA

- Nikolka M., Broch K., Armitage J., Hanifi D., Nowack P. J., Venkateshvaran D., Sadhanala A., Saska J., Mascal M., Jung S.-H., Lee J., McCulloch I., Salleo A., Sirringhaus H.: *Nat. Commun.* **10**, 2122 (2019).
- Petriz A., Krammer M., Sauter E., Gärtner M., Nascimbeni G., Schrode B., Fian A., Gold H., Cojocar A., Kamer-Petriz E., Resel R., Terfort A., Zojer E., Zharnikov M., Zojer K., Stadlober B.: *Adv. Funct. Mater.* **28**, 1804462 (2018).
- Klauk H.: *Adv. Electron. Mater.* **4**, 1700474 (2018).
- Grozema F. C., van Duijnen P. T., Berlin Y. A., Ratner M. A., Siebbeles L. D. A.: *J. Phys. Chem. B* **106**, 7791 (2002).
- Holliday S., Donaghey J. E., McCulloch I.: *Chem. Mater.* **26**, 647 (2014).
- Mei J., Bao Z.: *Chem. Mater.* **26**, 604 (2014).
- Kratochvílová I., Nešpůrek S., Šebera J., Zális S., Pavelka M., Wang G., Sworakowski J.: *Eur. Phys. J. E* **25**, 299 (2008).
- Bässler H.: *Phys. Status Solidi* **175**, 15 (1993).
- Pasveer W. F., Cottaar J., Tanase C., Coehoorn R., Bobbert P. A., Blom P. W. M., de Leeuw D. M., Michels M. A. J.: *Phys. Rev. Lett.* **94**, 206601 (2005).
- Meisel K. D., Pasveer W. F., Cottaar J., Tanase C., Coehoorn R., Bobbert P. A., Blom P. W. M., de Leeuw D. M., Michels M. A. J.: *Phys. Status Solidi* **3**, 267 (2006).
- Coehoorn R., Bobbert P. A.: *Phys. Status Solidi* **209**, 2354 (2012).
- Menšík M., Toman P., Bielecka U., Bartkowiak W., Pflieger J., Paruzel B.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 2308 (2018).
- Kordt P., Stenzel O., Baumeier B., Schmidt V., Andrienko D.: *J. Chem. Theory Comput.* **10**, 2508 (2014).
- Toman P., Nešpůrek S., Weiter M., Vala M., Sworakowski J., Bartkowiak W., Menšík M.: *Polym. Adv. Technol.* **17**, 673 (2006).
- Grozema F. C., Siebbeles L. D. A.: *Int. Rev. Phys. Chem.* **27**, 87 (2008).
- Abdou M. S. A., Orfino F. P., Son Y., Holdcroft S.: *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 4518 (1997).
- Kozlov O. V., Zapunidi S. A.: *Synth. Met.* **169**, 48 (2013).
- Sun S.-J., Menšík M., Toman P., Gagliardi A., Král K.: *Chem. Phys.* **501**, 8 (2018).
- Mladenović M., Vukmirović N.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 25950 (2014).
- Král K., Menšík M.: *J. Comput. Theor. Transp.* **45**, 243 (2016).
- Král K., Menšík M.: *Chem. Pap.* **72**, 1697 (2018).
- May V., Kühn O.: *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems*. Wiley-VCH Verlag, Berlin 2000.
- Hutchison G. R., Ratner M. A., Marks T. J.: *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 2339 (2005).
- Baerends E. J. a 72 spoluautorů: computer program ADF 2013 (2013).
- te Velde G., Bickelhaupt F. M., Baerends E. J., Fonseca Guerra C., van Gisbergen S. J. A., Snijders J. G., Ziegler T.: *J. Comput. Chem.* **22**, 931 (2001).
- Fonseca Guerra C., Snijders J. G., te Velde G., Baerends E. J.: *Theor. Chem. Acc.* **99**, 391 (1998).
- Bielecka U., Lutsyk P., Janus K., Sworakowski J., Bartkowiak W.: *Org. Electron.* **12**, 1768 (2011).
- Choi D., Chang M., Reichmanis E.: *Adv. Funct. Mater.* **25**, 920 (2015).

P. Toman, M. Menšík, and J. Pflieger (*Institute of Macromolecular Chemistry, Czech Academy of Sciences, Prague*): **Charge Transport in π -Conjugated Polymer Semiconductors**

The charge carrier transport in linear conjugated polymer semiconductors, used in printed organic electronics for construction of solar cells, light emitting diodes, transistors, sensors and other devices, significantly differs from the charge transport in inorganic materials. This article shows a possible theoretical approach to the modelling of the charge transport, which considers different nature of interactions present within the polymer chain and between chains in the amorphous and crystalline phases. The on-chain charge carrier states and distributions of molecular parameters influencing the transport are solved by means of the quantum chemical methods. Semi-classical descrip-

tion of the interchain charge hopping includes the charge carrier thermalization, complying with Pauli's exclusion principle. Numerical calculations, performed for poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl), show that, depending on the value of the energetic and structural disorder, the charge mobility significantly increases with the charge concentration, which may be explained by trap filling. After the traps are completely filled, the effect of the disorder disappears and the mobility decreases due to the lower density of unoccupied states available for the hopping transport. This phenomenon is related to the experimentally observed mobility degradation in organic field-effect transistors at high gate voltage.

Keywords: polymer semiconductor, charge mobility, energy disorder, valence band, charge hopping, field-effect transistor