

## TRANSPORT NÁBOJE V ANIZOTROPNÍ LAMELÁRNÍ STRUKTUŘE KONJUGOVANÝCH POLYMERŮ

PETR TOMAN, MIROSLAV MENŠÍK a JIŘÍ  
PFLEGER

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

Došlo 10.4.18, přijato 11.6.18.

Klíčová slova: konjugované polymery, lamelární struktura,  
transport náboje, Marcusova teorie

### Úvod

$\pi$ -Konjugované polymery patří mezi základní funkční materiály pro aplikace v elektronice a fotonice. Převážná většina těchto polymerů jsou polovodiče děrového typu. Vytvářejí často lamelární strukturu, ve které  $\pi$ - $\pi$  interakce způsobují skládání polymerních řetězců do lamel, které dále řazením za sebe vytvářejí vlákna. Ohyby řetězce způsobují narušení konjugace vedoucí k omezení pohybu náboje po řetězci pouze na vzdálenost odpovídající šířce vlákna. Náboj se proto v látce pohybuje pomocí přeskoků mezi jednotlivými konjugovanými segmenty řetězců.

Přes všechny dosažené úspěchy ve vývoji materiálů pro organickou elektroniku jsou ale elektrické vlastnosti, a zejména pohyblivost nosičů náboje a stabilita elektrických charakteristik, součástek z organických polovodičů významně horší než odpovídající vlastnosti součástek založených na anorganických materiálech. V případě organických tranzistorů řízených polem (OFET) nežádoucí kontaminace aktivní organické vrstvy kyslíkem a dalšími látkami z okolního prostředí způsobuje nekontrolovatelné změny hustoty nosičů náboje vedoucí k fluktuacím prahového napětí, pohyblivosti nosičů náboje a spínacího poměru<sup>6</sup>. Pro širší využití součástek z organických polovodičů v komerčních zařízeních je nezbytně nutné stabilizovat molekulární a nadmolekulární strukturu aktivních organických vrstev, stanovit optimální úroveň vhodných příměsí a optimalizovat architekturu a geometrii vícevrstevných struktur tak, aby se zajistila reprodukovatelnost jejich elektrických charakteristik. To vše vyžaduje dobrou znalost mechanismu transportu náboje v aktivní vrstvě a závislosti pohyblivosti nosičů náboje na elektrickém poli, jeho směru vůči orientaci polymerních řetězců nebo krystalových zrn, koncentraci nosičů náboje a lokální energetické neuspořádanosti. Realistické počítačové simulace elektrických charakteristik OFET vyžadují vytvoření modelů transportu náboje schopných správně popsat vztahy mezi molekulární

a nadmolekulární strukturou a makroskopickými elektrickými vlastnostmi.

V elektronických součástkách se třemi elektrodami typu OFET pohyblivost nosičů náboje obvykle závisí nejen na podélném elektrickém poli (ve směru pohybu nosičů náboje), ale kvůli koncentrační závislosti pohyblivosti nosičů náboje také na příčném elektrickém poli vytvořeném hradlovou elektrodou izolovanou tenkou vrstvou dielektrika od organického polovodiče<sup>12</sup>. Závislost pohyblivosti na podélném elektrickém poli byla pozorována v řadě organických materiálů a je spojena s tzv. Pooleovým-Frenkelovým jevem<sup>13,14</sup>. Byly navrženy různé modely tohoto jevu, avšak většina z nich je založena na kubické mříži bodových jednostavových center, ve kterých se může lokalizovat nosič náboje. Dále se obvykle předpokládá, že energetickou hustotu těchto stavů lze popsat analytickým způsobem, např. pomocí Gaussova rozdělení<sup>15–20</sup>. Závislost pohyblivosti nosičů náboje na příčném elektrickém poli studovali Li a spol.<sup>21</sup> na OFET s aktivní vrstvou tvořenou derivátem pentacenu, přičemž zjistili neočekávaně silnou závislost pohyblivosti při nízkých polích (electric field confinement).

V dosavadních teoretických modelech se předpokládá, že na transportu náboje se podílí pouze jediný stav každé molekuly. Avšak v lineárních konjugovaných polymerech jsou energetické hladiny v blízkosti hrany valenčního nebo vodivostního pásu kvazi-degenerovány vlivem silné vzájemné interakce mezi mnoha chemicky ekvivalentními opakovacími jednotkami polymeru. V důsledku toho se díra na řetězci za pokojové teploty nemusí nutně nacházet pouze v nejvyšším obsazeném molekulárním orbitálu (HOMO), ale díky termálním fluktuacím se může s jistou pravděpodobností vyskytovat i v jiných energeticky blízkých stavech. Z tohoto důvodu by měly být do modelu transportu náboje zahrnuty všechny stavy blízké hraně energetického pásu. Přitom je třeba poznamenat, že četnosti přeskoků nosičů náboje mezi různými stavy na sousedních polymerních řetězcích nezávisí jen na energetickém rozdílu těchto stavů, ale i na jejich vzájemném přenosovém integrálu, který se může výrazně lišit podle lokalizace jednotlivých stavů na polymerním řetězci.

Výše zmíněné přeskoky mezi libovolnými stavy valenčních pásů sousedních polymerních řetězců jsou zahrnuty v nedávno publikovaném modelu děrového transportu, který úspěšně vysvětluje závislost pohyblivosti nosičů náboje v poly(3-hexylthiofen-2,5-diyl)u (P3HT) na jejich koncentraci<sup>29–31</sup>. V tomto článku prezentujeme modifikaci tohoto modelu umožňující určit pohyblivost náboje v závislosti na směru elektrického pole vzhledem k orientaci polymerních řetězců. To má význam např. pro stanovení elektrických charakteristik OFET s aktivním kanálem z uspořádaných struktur  $\pi$ -konjugovaných polymerů. Přestože numerické výpočty byly provedeny pouze pro P3HT, náš model může být aplikován i na jiné lineární konjugované polymery vytvářející lamelární krystaly.

## Kombinovaný kvantově mechanický a semiklasický model přeskoků nosičů náboje

Konjugované polymery, jejichž hlavní řetězce se skládají z aromatických nebo nenasycených heterocyklických opakovacích jednotek substituovaných alifatickými bočními řetězci, mají vlivem silných disperzních interakcí mezi sousedními řetězci tendenci k agregaci a vytváření krystalů ve formě nanovláken s lamelární strukturou (viz obr. 1) (cit. <sup>32,33</sup>). I když struktura těchto nanovláken závisí na molární hmotnosti polymeru a způsobu přípravy vzorku, skládání řetězců do typické lamelární struktury obvykle omezuje jinak velmi rychlý transport náboje po řetězci pouze na vzdálenosti řádu několika desítek nanometrů. V důsledku toho makroskopický transport náboje v takovém polymeru probíhá převážně uvnitř nanovláken prostřednictvím přeskoků nosičů náboje mezi sousedními segmenty řetězců. Náboje přeskakují především ve směru  $\pi$ - $\pi$  patrových interakcí, kde jsou kratší vzdálenosti mezi sousedními řetězci a tím i výrazně větší nábojové přenosové integrály. Méně pravděpodobné přeskoky ve směru substituentů umožňují nosičům náboje vyhnout se strukturálním defektům působícím jako rozptylová nebo záchytná centra. Prostor mezi těmito nanovláknami je vyplněn amorfni fází, jež představuje úzké hrdlo makroskopického transportu náboje. Z tohoto důvodu náš model řeší transport jak v krystalické fázi (v nanovláknách), tak i v neuspořádané amorfni fázi.

Jelikož nosiče náboje se mohou efektivně přenášet na delší vzdálenost pouze ve směru patrových interakcí, tedy ve směru vláken, orientujeme v našem modelu tato vlákna ve směru protékajícího proudu. V případě OFET tomu odpovídá směr mezi zdrojovou (S) a sběrnou (D) elektrodou (viz osa X na obr. 1). Pak podle orientace konjugova-

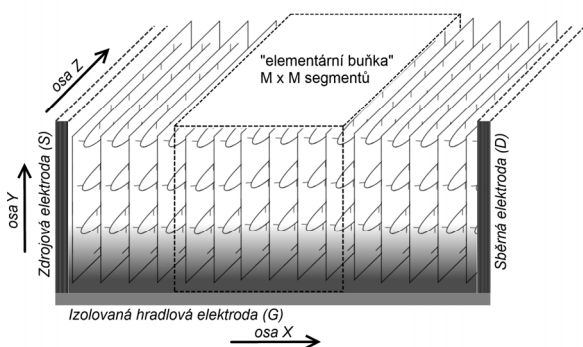
ných segmentů rozlišujeme dvě krajní možnosti: segmenty rovnoběžné (viz obr. 1a) nebo kolmé (viz obr. 1b) vzhledem k povrchu substrátu, tedy pro případ OFET k hradlové elektrodě (G). Transport náboje je modelován v „elementární buňce“ složené z  $M \times M$  segmentů řetězce. V případě segmentů rovnoběžných s hradlovou elektrodou (viz obr. 1a) uvažujeme pro „elementární buňku“ periodické okrajové podmínky ve směru osy X, zatímco ve směru osy Y transportu náboje brání izolační vrstva hradlové elektrody. Ve směru konjugovaných segmentů je přenos náboje omezen šířkou nanovláknka. Pro segmenty kolmé k hradlové elektrodě (viz obr. 1b) jsou periodické okrajové podmínky v obou směrech os X a Y. Uvažovaná velikost „elementární buňky“  $M = 20$  je dost velká na to, aby její hodnota významně neovlivňovala spočtené závislosti.

Náš model se zabývá pouze děrovou pohyblivostí, neboť podobně jako u většiny  $\pi$ -konjugovaných polymerů i v P3HT vlivem přítomnosti okolního kyslíku a dalších akceptorových příměsí převládají děrové nosiče náboje. Konjugované segmenty řetězců poskládané do lamel nanovláknka jsou modelovány jako sekvence  $N = 80$  vzájemně vázaných center (opakovacích jednotek), ve kterých se může nacházet pohybující se díra. Uvažujeme-li obvyklá zjednodušení, jako je zanedbání elektronově-fononové vazby nebo vzájemné repulze mezi dírami, delokalizované děrové stavy lze popsat pomocí těsnovazebného Hamiltoniánu:

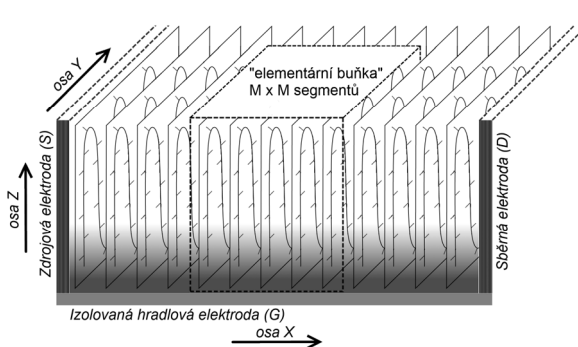
$$H = \sum_{n=1}^N \left[ \varepsilon_n a_n^+ a_n - b_{n,n+1} (a_{n+1}^+ a_n + a_n^+ a_{n+1}) \right] \quad (1)$$

kde  $a_n$  a  $a_n^+$  jsou anihilační a kreační operátor díry lokalizované na  $n$ -té opakovací jednotce,  $\varepsilon_n$  je lokální energie této díry a  $b_{n,n+1}$  je efektivní přenosový integrál mezi sou-

a) Konjugované segmenty řetězce rovnoběžné s hradlovou elektrodou



b) Konjugované segmenty řetězce kolmé ke hradlové elektrodě



Obr. 1. Schématické znázornění uspořádání řetězců P3HT v aktivní vrstvě tranzistoru. Polymer je orientován tak, aby proud mezi zdrojovou (S) a sběrnou (D) elektrodou procházel ve směru  $\pi$ - $\pi$  patrových interakcí, neboť v tomto směru má největší vodivost. Vzhledem ke hradlové elektrodě (G) mohou být konjugované řetězce orientovány buď rovnoběžně (a) nebo kolmo (b) v závislosti na způsobu přípravy aktivní vrstvy polymeru a vlastnostech materiálu hradlové elektrody. Vlivem elektrického pole izolované hradlové elektrody se v její blízkosti vytváří vodivostní kanál. V rámci modelu předpokládáme, že vyznačená „elementární buňka“ skládající se z  $M \times M$  segmentů řetězce P3HT se periodicky opakuje

sedními opakovacími jednotkami  $n$  a  $n+1$ .

Řešením Schrödingerovy rovnice s Hamiltoniánem ( $I$ ) dostaneme vlastní stavy  $|i\rangle$  díry nacházející se na konjugovaném segmentu spolu s jejich energiemi  $E_i$ . Zatímco lokální energie  $\varepsilon_n$  představují energie pouze fiktivních stavů díry lokalizované na dané opakovací jednotce segmentu, přičemž nejsou uvažovány interakce se sousedními jednotkami, vlastní energie  $E_i$  jsou pozorovatelnými energiemi stavů díry delokalizovaných podél segmentu řetězce. Vzhledem k relativně slabým meziřetězcovým interakcím lze rozdělení energií  $E_i$  ztotožnit s experimentálně měřitelnou hustotou stavů polymeru.

Jelikož přenosové integrály mezi konjugovanými segmenty řetězce jsou mnohem menší než přenosové integrály  $b_{n,n+1}$  mezi sousedními opakovacími jednotkami daného řetězce, je třeba mezi jednotlivými přeskoky uvažovat termalizaci nosičů náboje způsobenou jejich interakcí s fononovým rezervoárem. Termalizace nosičů náboje způsobuje ztrátu jejich koherence vedoucí k zániku kvantových efektů, a proto je vhodnější popisovat jejich přeskoky mezi segmenty řetězce spíše pomocí semiklasických řídicích rovnic než pomocí kvantové teorie. Přitom konformace polymerního řetězce je relativně měkká a v přítomnosti volného (nevykompenzovaného) nosiče náboje dochází k její významné deformaci vedoucí k formování polaronu. Z těchto důvodů je vhodné přeskoky nosičů náboje mezi segmenty řetězce popisovat pomocí semiklasické Marcusovy teorie<sup>34</sup>. Četnost přeskoků  $\nu_{i \rightarrow j}$  díry ze stavu  $|i\rangle$  s vlastní energií  $E_i$  na segmentu  $A$  do stavu  $|j\rangle$  s vlastní energií  $E_j$  na sousedním segmentu  $B$  lze určit jako:

$$\nu_{i \rightarrow j} = \frac{J_{ij}^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda_{ij} k T}} \exp\left(-\frac{(E_i - E_j + \Delta E_{ext} - \lambda_{ij})^2}{4\lambda_{ij} k T}\right) \quad (2)$$

kde reorganizační energie  $\lambda_{ij} = 0,2$  eV díry byla odhadnuta z kvantově chemických výpočtů oligomerů,  $J_{ij}$  jsou efektivní přenosové integrály,  $\hbar$  je redukovaná Planckova konstanta,  $k$  je Boltzmannova konstanta,  $T$  absolutní teplota = 273 K a  $\Delta E_{ext}$  je rozdíl potenciální energie segmentů  $A$  a  $B$  ve vnějším elektrickém poli.

Náš model předpokládá mezi každými dvěma přeskoky úplnou termalizaci díry v rámci delokalizovaných stavů  $|i\rangle$  na daném segmentu řetězce. Transport nosičů náboje probíhá v následujících krocích: (i) přeskok díry do některého z neobsazených stavů na segmentu  $A$ , (ii) plná termalizace této díry na segmentu  $A$  a následně (iii) další přeskok díry do některého z neobsazených stavů na jednom ze sousedních konjugovaných segmentů  $B$ . Přitom molekulární geometrie segmentu  $A$  relaxuje zpět do původního stavu. Zatímco v našem předchozím modelu zaměřeném na studium vlivu energetické neuspořádanosti na transport náboje při nízkých elektrických polích jsme pro popis termalizace děr použili jednodušší Maxwelllovo-Boltzmannovo rozdělení<sup>11</sup>, v případě tranzistoru řízeného polem může silné elektrické pole izolovaného hradla vést

ke zformování transportního kanálu s poměrně vysokou koncentrací nosičů náboje, a proto popisujeme termalizaci nosičů náboje (fermionů) pomocí Fermiho-Diracovy statistiky. Přitom je vhodné poznamenat, že každý segment řetězce je v lokální termodynamické rovnováze, a proto má svoji vlastní Fermiho energii. Určíme-li takto pravděpodobnosti obsazení stavů  $|i\rangle$  na segmentu  $A$  a stavů  $|j\rangle$  na segmentu  $B$ , lze celkovou četnost přeskoků mezi těmito segmenty určit jako:

$$T_{A \rightarrow B} = \sum_{\substack{i \in A \\ j \in B}} p_i(E_i) (1 - p_j(E_j)) \nu_{i \rightarrow j} \quad (3)$$

kde sumace probíhá přes všechny děrové stavy příslušného segmentu. Označíme-li  $P_B(t)$  počet děr na segmentu  $B$  v čase  $t$ , lze z takto určených četností přeskoků sestavit řídicí rovnici popisující pohyb děr v modelovaném vzorku:

$$\frac{dP_B(t)}{dt} = \sum_A (T_{A \rightarrow B} - T_{B \rightarrow A}) \quad (4)$$

Na rozdíl od modelu založeného na Maxwelllově-Boltzmannově rozdělení<sup>11</sup> jsou četnosti přeskoků  $T_{A \rightarrow B}$  závislé na obsazení  $P_B(t)$  jednotlivých segmentů nosiči náboje. Z tohoto důvodu je třeba řídicí rovnici řešit iteračně. Po nalezení selfkonzistentního řešení  $T_{A \rightarrow B}$  odpovídajícího stacionárnímu obsazení  $P_B$  jednotlivých segmentů lze děrovou pohyblivost spočítat jako:

$$\mu = \frac{d_x}{F_x} \sum_{A,B} (T_{A \rightarrow B} - T_{B \rightarrow A}) \quad (5)$$

kde  $d_x$  je vzdálenost mezi segmenty ve směru osy  $X$ ,  $F_x$  je  $x$ -ová složka intenzity elektrického pole a sumace probíhá přes všechny dvojice sousedních segmentů  $A-B$  rozdělené levou nebo pravou stěnou „elementární buňky“ na obr. 1. Takto získané pohyblivosti  $\mu$  byly zprůměrovány přes 300 náhodných (Monte Carlo) realizací molekulárních parametrů.

Pro sestavení Hamiltoniánu ( $I$ ), vyřešení Schrödingerovy rovnice a nalezení četností přeskoků  $\nu_{i \rightarrow j}$  je třeba určit rozdělení lokálních energií  $\varepsilon_n$  a přenosových integrálů  $b_{n,n+1}$  a  $J_{ij}$ . Nebudeme-li uvažovat vnější elektrické pole (od hradlové elektrody) a zanedbáme-li interakci díry s okolím, bude její lokální energie  $\varepsilon_{n0}$  rovna ionizačnímu potenciálu izolované (tj. nevázané v polymerním řetězci) opakovací jednotky. V reálném polymeru je však tato energie modifikována coulombickou interakcí díry s náboji vyskytujícími se v okolí (např. dipóly polárních skupin, iontové příměsi, parciální náboje na atomech sousedních jednotek). Za předpokladu zamrzlých orbitalů lze ukázat, že porucha  $\Delta\varepsilon_n$  této energie pocházející od okolních nábojů je rovna coulombické potenciální energii  $V_{Col}$  této díry v poli okolních nábojů zprůměrované přes nejvyšší obsazený orbital  $|HOMO\rangle$  dané jednotky, tj.:

$$\Delta\varepsilon_n = \langle HOMO | V_{Col} | HOMO \rangle \quad (6)$$

Vzhledem k tomu, že prostorové rozložení a orientace příměsí je v zásadě náhodné, rozložení energií  $\varepsilon_{n0}$  může být dobře aproximováno Gaussovým rozdělením. Pokud by v polymeru byla přimíchána polární příměs s molekulárním dipólovým momentem  $m$  a koncentrací  $c$ , byla by šířka  $\sigma_\varepsilon$  Gaussova rozdělení  $\varepsilon_{n0}$  úměrná součinu  $m \cdot c^{1/2}$ . Je však třeba poznamenat, že mezi sousedními jednotkami v řetězci je výrazná korelace lokálních energií  $\varepsilon_{n0}$ . Množství a rozložení polárních příměsí v polymeru je výrazně závislé na okolních podmínkách (např. na parciálním tlaku kyslíku) a přípravě a historii uchování vzorku. Proto není možné dost dobře popsat energetickou neuspořádanost lokálních energií  $\varepsilon_{n0}$  z prvních principů. Z těchto důvodů bereme  $\sigma_\varepsilon$  jako parametr modelu, jehož hodnotu je třeba zvolit s ohledem na přítomnost polárních příměsí.

Abychom správně zahrnuli výše zmíněnou korelaci lokálních energií  $\varepsilon_{n0}$ , bylo rozdělení  $\Delta\varepsilon_n$  určeno následujícím způsobem. Náhodně orientované bodové dipóly byly náhodně rozmístěny v okolí modelovaného řetězce polymeru. Vzhledem k rozměrům alifatických bočních řetězců nebyly žádné dipóly umístěny blíže než 1 nm od osy polymerního řetězce. Zároveň byl zanedbán vliv dipólů vzdálenějších než 5 nm. Bodové dipóly byly umístěny taktéž za konce řetězce, aby byla zajištěna homogenita rozdělení  $\Delta\varepsilon_n$  podél řetězce. Následně byly hodnoty lokálních energií  $\varepsilon_{n0}$  podél řetězce spočteny jako součet coulombických potenciálů od všech bodových dipólů. Velikost bodových dipólů a jejich koncentrace byly zvoleny tak, aby hodnoty šířky  $\sigma_\varepsilon$  Gaussova rozdělení byly od nuly do 0,2 eV s krokem 0,05 eV. Jsme si vědomi toho, že tento model lokální energetické neuspořádanosti je jen velmi aproximativní, např. kromě nábojově–dipólových interakcí může být neuspořádanost ovlivněna relativně silnými interakcemi nosičů náboje s iontovými příměsmi. Nicméně náš model pohyblivosti nosičů náboje je aplikovatelný na libovolné rozdělení lokálních energií  $\varepsilon_{n0}$  odpovídající konkrétnímu vzorku.

V přítomnosti vnějšího elektrického pole (od hradlové elektrody) je třeba k hodnotám lokálních energií  $\varepsilon_{n0}$  přičíst coulombickou interakci díry s tímto polem, tj. výsledné lokální energie podél řetězce budou

$$\varepsilon_n = \varepsilon_{n0} + eF_c nl \quad (7)$$

kde  $e$  je elementární náboj,  $F_c$  je složka intenzity elektrického pole ve směru konjugovaného segmentu řetězce a  $l = 0,391$  nm je vzdálenost mezi opakovacími jednotkami P3HT.

Rozdělení nábojových přenosových integrálů úzce souvisí se strukturální neuspořádaností polymeru a v prvním přiblížení není ovlivněno intenzitou vnějšího elektrického pole. Proto jsme strukturální modely krystalické a amorfni fáze P3HT, jakož i následný výpočet přenosových integrálů převzali z naší předchozí práce<sup>29</sup>.

## Výsledky a diskuse

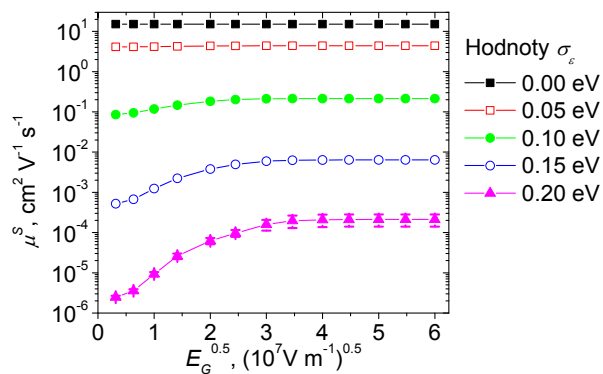
Výpočty závislosti děrové pohyblivosti v P3HT na příčném elektrickém poli byly provedeny pro intenzity vnějšího elektrického pole do  $3,6 \cdot 10^8$  V m<sup>-1</sup> a pro hodnoty lokální energetické neuspořádanosti  $\sigma_\varepsilon$  od nuly do 0,2 eV. Zvolený obor intenzit elektrického pole odpovídá intenzitám obvykle se vyskytujícím v organických tranzistorech řízených polem, jak plyne z teoretické analýzy jejich charakteristik<sup>12</sup>. Lokální energetická neuspořádanost v tenkých filmech čistého P3HT bývá kolem  $\sigma_\varepsilon = 0,1$  eV (cit.<sup>36,37</sup>), avšak vlivem příměsí výrazně narůstá. Výpočty byly provedeny pro střední hustotu děr v modelované elementární buňce  $8,2 \cdot 10^{-7}$  nm<sup>-3</sup>.

Znalost závislosti děrové pohyblivosti na příčném elektrickém poli (viz obr. 2) je obzvláště důležitá pro teoretický popis a simulaci funkce organických tranzistorů řízených polem. Obr. 2a,b ukazují závislost pohyblivosti  $\mu^S$  na intenzitě elektrického pole hradla pro segmenty řetězce orientované rovnoběžně s hradlovou elektrodou (viz obr. 1a). V případě krystalu se závislost  $\mu^S$  na příčném elektrickém poli projevuje až při vyšších hodnotách lokální energetické neuspořádanosti. Tento nárůst souvisí se zaplňováním nábojových pastí ve vodivostním kanálu v blízkosti izolované hradlové elektrody, které souvisejí s lokální energetickou neuspořádaností, a tudíž pro  $\sigma_\varepsilon = 0$  eV není tento nárůst pozorován. Pro amorfni fázi vidíme slabý pokles  $\mu^S$  s příčným polem pro nízké hodnoty lokální energetické neuspořádanosti. Tento jev si vysvětlujeme tím, že vyšší intenzity příčného pole potlačují přeskoky náboje ve směru od hradlové elektrody (tj. kolmo na směr proudu), čímž se pro díry pohybující se mezi zdrojovou a sběrnou elektrodou omezuje možnost obcházet strukturální defekty a rozptylová centra. Při vyšších hodnotách energetické neuspořádanosti převládá obdobně jako v případě krystalu nárůst  $\mu^S$  s rostoucím příčným polem, který je ale méně výrazný.

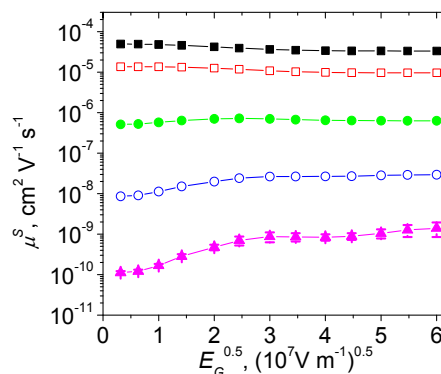
Závislost pohyblivosti  $\mu^C$  na příčném elektrickém poli pro segmenty řetězce orientované kolmo na hradlovou elektrodu (viz obr. 1b) je zobrazena na obr. 2c,d. Na rozdíl od  $\mu^S$ , pohyblivost  $\mu^C$  ve všech případech klesá s rostoucím příčným elektrickým polem, vyjma krystalu bez lokální energetické neuspořádanosti, pro který je  $\mu^C$  konstantní obdobně jako  $\mu^S$ . Tento pokles  $\mu^C$  s rostoucím příčným polem je způsoben zmenšováním konjugace v segmentech kolmých na hradlovou elektrodu v důsledku lokalizace orbitalů vlivem gradientu potenciálu podél řetězce. Díry soustředěné v blízkosti konce segmentu u hradlové elektrody pak mají omezené možnosti nalezení rychlejší cesty mezi nábojovými pastmi a rozptylovými centry, což snižuje jejich pohyblivost.

### Segmenty řetězce orientované rovnoběžně s hradlovou elektrodou

a) Krystal (nanovláknno)

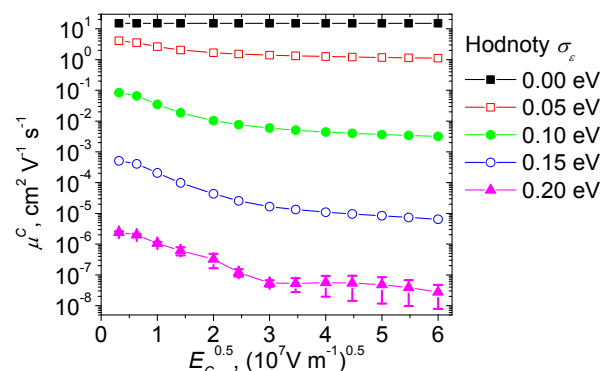


b) Amorfnní fáze

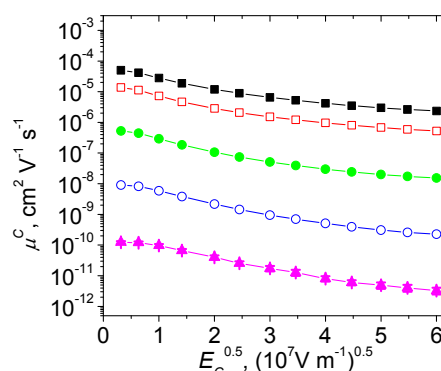


### Segmenty řetězce orientované kolmo na hradlovou elektrodou

c) Krystal (nanovláknno)



d) Amorfnní fáze



Obr. 2. Závislost děrové pohyblivosti na příčném elektrickém poli  $E_G$  spočtená pro fixní intenzitu elektrického pole mezi zdrojevou a sběrnou elektrodou  $10^6 \text{ V m}^{-1}$  a různé hodnoty lokální energetické neuspořádanosti  $\sigma_\epsilon$ . Pohyblivost  $\mu^S$  na obrázcích a) a b) byla spočtena pro konjugované segmenty řetězce orientované rovnoběžně s hradlovou elektrodou (viz obr. 1a), pohyblivost  $\mu^C$  na obrázcích c) a d) odpovídá konjugovaným segmentům orientovaným kolmo na hradlovou elektrodu (viz obr. 1b). Chybové úsečky vyznačující standardní odchylku jsou zobrazeny pouze pro  $\sigma_\epsilon = 0,20 \text{ eV}$ , protože u ostatních dat jsou chyby zanedbatelné

### Závěr

Prezentovaný teoretický model transportu náboje v uspořádaných  $\pi$ -konjugovaných polymerech typu P3HT představuje molekulární rozšíření dosavadních modelů, jež zpravidla vycházejí z analytických tvarů energetické hustoty nábojových stavů a zanedbávají kvazi-degeneraci energií v blízkosti hrany valenčního pásu. Zatímco předchozí modely založené na kubické mříži jednostavových center správně popisují nízkomolekulární organické látky

s kvalitativně izotropní strukturou, náš model bere v úvahu lokálně anizotropní strukturu lineárních konjugovaných polymerů vedoucí k delokalizaci nosičů náboje podél konjugovaných segmentů řetězce. Zatímco energetickou hustotu stavů díry na polymerním řetězci popisujeme kvantově mechanicky pomocí těsnovazebného Hamiltoniánu, četnosti meziřetězcových přeskoků určujeme pomocí Marcusovy teorie se započtením termalizace nosičů náboje na konjugovaných segmentech řetězce. Parametrizace modelu umožňuje popisovat transport v krystalické a amorfnní fázi,

jakož i různé úrovně lokální energetické neuspořádanosti polymeru související s přítomností polárních a iontových příměsí.

Vytvořený model byl aplikován na výpočet závislosti děrové pohyblivosti na elektrickém poli hradlové elektrody v polymerním aktivním kanálu OFET. Bylo zjištěno, že tato závislost úzce souvisí s lokální strukturou materiálu, zejména s orientací konjugovaných segmentů řetězce vzhledem k elektrodám. Získané výsledky předpovídají kvalitativně odlišné závislosti na elektrickém poli pro konjugované segmenty orientované rovnoběžně nebo kolmo vůči hradlové elektrodě, čehož lze experimentálně dosáhnout různými způsoby přípravy OFET. Věříme, že získané výsledky budou využitelné pro počítačové simulace funkce polymerních tranzistorů OFET, jež umožní optimalizaci a zvýšení stability jejich elektrických charakteristik.

*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

- Mandal S., Noh Y.-Y.: *Semicond. Sci. Technol.* **30**, 64003 (2015).
- Kumar B., Kaushik B. K., Negi Y. S.: *Polym. Rev.* **54**, 33 (2014).
- Seo J., Song M., Lee C., Nam S., Kim H., Park S. Y., Kang I. K., Lee J. H., Kim Y.: *Org. Electron.* **28**, 184 (2016).
- Melville O., Lessard B. H., Bender T. P.: *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 13105 (2015).
- Kim H.-S., Han K.-Y.: *IEEE Sens. J.* **16**, 859 (2016).
- Lüssem B., Tietze M. L., Kleemann H., Hoßbach C., Bartha J. W., Zakhidov A., Leo K.: *Nat. Commun.* **4**, 2775 (2013).
- Prins P., Grozema F. C., Schins J. M., Patil S., Scherf U., Siebbeles L. D. A.: *Phys. Rev. Lett.* **96**, 146601 (2006).
- Grozema F. C., Siebbeles L. D. A.: *Int. Rev. Phys. Chem.* **27**, 87 (2008).
- Grozema F. C., van Duijnen P. T., Berlin Y. A., Ratner M. A., Siebbeles L. D. A.: *J. Phys. Chem. B* **106**, 7791 (2002).
- Toman P., Nešpůrek S., Weiter M., Vala M., Sworakowski J., Bartkowiak W., Menšík M.: *Polym. Adv. Technol.* **17**, 673 (2006).
- Toman P., Nešpůrek S., Weiter M., Vala M., Sworakowski J., Bartkowiak W., Menšík M.: *Polym. Adv. Technol.* **20**, 263 (2009).
- Menšík M., Toman P., Bielecka U., Bartkowiak W., Pflieger J., Paruzel B.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 2308 (2018).
- Gill W. D.: *J. Appl. Phys.* **43**, 5033 (1972).
- Hamadani B. H., Richter C. A., Gundlach D. J., Kline R. J., McCulloch I., Heeney M.: *J. Appl. Phys.* **102**, 44503 (2007).
- Bässler H.: *Phys. Status Solidi* **175**, 15 (1993).
- Dunlap D. H., Parris P. E., Kenkre V. M.: *Phys. Rev. Lett.* **77**, 542 (1996).
- Novikov S. V., Dunlap D. H., Kenkre V. M., Parris P. E., Vannikov A. V.: *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4472 (1998).
- Yu Z. G., Smith D. L., Saxena A., Martin R. L., Bishop A. R.: *Phys. Rev. Lett.* **84**, 721 (2000).
- Kreouzis T., Poplavskyy D., Tuladhar S., Campoy-Quiles M., Nelson J., Campbell A., Bradley D.: *Phys. Rev. B* **73**, 235201 (2006).
- Fishchuk I. I., Kadashchuk A., Ullah M., Sitter H., Pivrikas A., Genoe J., Bässler H.: *Phys. Rev. B* **86**, 45207 (2012).
- Li X., Kadashchuk A., Fishchuk I. I., Smaal W. T. T., Gelinck G., Broer D. J., Genoe J., Heremans P., Bässler H.: *Phys. Rev. Lett.* **108**, 66601 (2012).
- Kordt P., van der Holst J. J. M., Al Helwi M., Kowalsky W., May F., Badinski A., Lennartz C., Andrienko D.: *Adv. Funct. Mater.* **25**, 1955 (2015).
- Rühle V., Kirkpatrick J., Andrienko D.: *J. Chem. Phys.* **132**, 134103 (2010).
- Poelking C., Daoulas K., Troisi A., Andrienko D.: *Adv. Polym. Sci.* **265**, 139 (2014).
- Poelking C., Andrienko D.: *Macromolecules* **46**, 8941 (2013).
- Gemünden P., Poelking C., Kremer K., Daoulas K., Andrienko D.: *Macromol. Rapid Commun.* **36**, 1047 (2015).
- Alberga D., Perrier A., Ciofini I., Mangiatordi G. F., Lattanzi G., Adamo C.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 18742 (2015).
- Lücke A., Ortmann F., Panhans M., Sanna S., Rauls E., Gerstmann U., Schmidt W. G.: *J. Phys. Chem. B* **120**, 5572 (2016).
- Toman P., Menšík M., Bartkowiak W., Pflieger J.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 7760 (2017).
- Menšík M., Sun S.-J., Toman P., Král K.: *Ceram.-Silik.* **61**, 127 (2017).
- Sun S.-J., Menšík M., Toman P., Gagliardi A., Král K.: *Chem. Phys.* **501**, 8 (2018).
- Verilhac J. M., LeBlevenec G., Djurado D., Rieutord F., Chouiki M., Travers J. P., Pron A.: *Synth. Met.* **156**, 815 (2006).
- Dierckx W., Oosterbaan W. D., Bolsée J.-C., Maes W., Vanderzande D., Manca J.: *J. Mater. Chem. C* **2**, 5730 (2014).
- May V., Kühn O.: *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems*. Wiley-VCH, Berlin 2000.
- Xie W., Sun Y. Y., Zhang S. B., Northrup J. E.: *Phys. Rev. B* **83**, 184117 (2011).
- Garcia-Belmonte G.: *Solid-State Electron.* **79**, 201 (2013).
- Inigo A. R., Chiu H.-C., Fann W., Huang Y.-S., Jeng U. S., Hsu C. H., Peng K.-Y., Chen S.-A.: *Synth. Met.* **139**, 581 (2003).
- Sirringhaus H., Brown P. J., Friend R. H., Nielsen M. M., Bechgaard K., Langeveld-Voss B. M. W., Spie-

- ring A. J. H., Janssen R. A. J., Meijer E. W., Herwig P., De Leeuw D. M.: *Nature* 401, 685 (1999).
39. Shimomura T., Takahashi T., Ichimura Y., Nakagawa S., Noguchi K., Heike S., Hashizume T.: *Phys. Rev. B* 83, 115314 (2011).
  40. Bolsée J. C., Oosterbaan W. D., Lutsen L., Vanderzande D., Manca J.: *Org. Electron.* 12, 2084 (2011).
  41. Mas-Torrent M., Den Boer D., Durkut M., Hadley P., Schenning A. P. H. J.: *Nanotechnology* 15, S265 (2004).
  42. Pingel P., Zen A., Abellón R. D., Grozema F. C., Siebbeles L. D. A., Neher D.: *Adv. Funct. Mater.* 20, 2286 (2010).
  43. Redecker M., Bradley D. D. C., Inbasekaran M., Wu W. W., Woo E. P.: *Adv. Mater.* 11, 241 (1999).
  44. Fong H. H., Papadimitratos A., Malliaras G. G.: *Appl. Phys. Lett.* 89, 172116 (2006).
  45. Mozer A. J., Sariciftci N. S.: *Chem. Phys. Lett.* 389, 438 (2004).
  46. Young R. H., Rule N. G.: *Phys. Rev. Lett.* 72, 388 (1994).

**P. Toman, M. Menšík, and J. Pflieger** (*Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **Charge Transport in Anisotropic Lamellar Structure of Conjugated Polymers**

The  $\pi$ - $\pi$  interactions in conjugated polymers make the polymer chain folded into lamellas, which stack up to form a nanofiber. The chain folding interrupts conjugation and, consequently, limits the on-chain motion of charge carriers to the range of nanofiber width only. Charge carriers, usually positively charged holes, are transported in the polymer bulk by means of hopping among the conjugated chain segments. In this paper, we put forward a new theoretical model of the charge transport combining the quantum and semiempirical approaches, and elucidate particularities of the charge transport in this kind of materials. While the charge carrier states on a single conjugated chain segments are described within quantum chemistry by a tight-binding model, the inter-chain charge carrier hopping is treated within the semi-classical Marcus theory taking into account a charge carrier thermalization between subsequent hops. Numerical calculations performed on poly(3-hexylthiophene) as an example of conjugated polymer with lamellar structure showed that the presented model can describe the dependence of the hole mobility on the electric field for various mutual orientations of the electric field and the lamellas. This is important for theoretical simulations of the performance of real organic electronic devices, namely electrical characteristics of the organic field-effect transistors.

Keywords: conjugated polymers, lamellar structure, charge transport, Marcus theory