

**Національна академія наук України
Інститут теоретичної фізики ім. М. М. Боголюбова**

Леонов Володимир Олександрович

УДК 538.935, 535.215

Кінетика формування струму в молекулярному фотодіоді

01.04.02 – теоретична фізика

**Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук**

Київ – 2014

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті теоретичної фізики ім. М. М. Боголюбова НАН України.

Науковий керівник:

доктор фізико-математичних наук, член-кореспондент НАН України, професор **Петров Ельмар Григорович**,
Інститут теоретичної фізики ім. М. М. Боголюбова НАН України, завідувач відділу квантової теорії молекул та кристалів

Офіційні опоненти:

доктор фізико-математичних наук, член-кореспондент НАН України, професор **Іванов Борис Олексійович**,
Інститут магнетизму НАН України та МОН України, завідувач лабораторії магнітних матеріалів

доктор фізико-математичних наук, професор **Висоцький Володимир Іванович**,
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, завідувач кафедри математики та теоретичної радіофізики факультету радіофізики, електроніки та комп'ютерних систем

Захист відбудеться «18» вересня 2014 р. об 11⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.191.01 Інституту теоретичної фізики ім. М. М. Боголюбова Національної академії наук України за адресою: вул. Метрологічна 14-б, м. Київ, 03680, Україна.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Інституту теоретичної фізики ім. М. М. Боголюбова Національної академії наук України за адресою: вул. Метрологічна 14-б, м. Київ, 03680, Україна.

Автореферат розісланий «31» липня 2014 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.191.01,
доктор фіз.-мат. наук

В. Є. Кузьмичев

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми

На сьогоднішній день у галузі мікроелектроніки відбувається пошук нової елементної бази задля її подальшого розвитку. Це обумовлено необхідністю зменшення розмірів електронних плат при тій самій, а навіть і більшій енергоємності окремої плати. Замість кремнієвої електроніки, як альтернативний варіант, може бути використана молекулярна електроніка, у якій базовими елементами електричних кіл будуть виступати окремі молекули. Як наслідок, виникла необхідність дослідження зарядових транспортних процесів у різноманітних молекулярних системах. За останні десятиріччя з'явилося багато робіт, у яких було розглянуто процеси формування стаціонарних темнових струмів у системах «електрод–молекула–електрод». Особлива увага приділялася дослідженню вольт-амперних характеристик молекулярних діодів.

Окрім використання молекул в якості базових елементів електричних кіл з'явилася ідея використовувати молекули у якості різного роду фотопристроїв таких як фотодіоди, фототранзистори, фоторезистори, фотопідсилювачі та ін. Базовим серед них є молекулярний фотодіод, тобто система, що складається із молекули, поміщеної між двома металевими електродами, причому молекула містить фотохромну групу. На відміну від темнових процесів, фотопроекти, що відбуваються у молекулярних фотодіодах, знаходяться на початковому етапі досліджень. Існують деякі попередні експериментальні результати, отримані на молекулярних плівках, а також деякі спроби теоретичного опису стаціонарних фотострумів.

Актуальність теми дисертаційної роботи обумовлена необхідністю теоретичного дослідження механізмів формування перехідних фотострумів у молекулярних фотодіодах, зумовленого їх опроміненням, а також дослідження механізмів виникнення явища електролюмінесценції у таких структурах при проходженні струму через них.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Результати, що увійшли в дисертаційну роботу, були отримані при виконанні планових завдань відділу квантової теорії молекул та кристалів Інституту теоретичної фізики ім. М. М. Боголюбова НАН України (тема “Електронний транспорт через поодинокі молекули” 2006-2010 рр., № д. р. в УкрІНТЕІ 0105U008400; тема “Електронні, магнітні та кінетичні властивості молекулярних наносистем та неорганічних нанокластерів” 2011-2015 рр., № д. р. в УкрІНТЕІ 0110U007542).

Метою і задачею дослідження є побудова кінетичної теорії процесів формування фотоструму та електролюмінесценції у молекулярних системах типу «електрод–молекула–електрод», у яких молекула містить фотохромну групу. Для її досягнення було поставлено наступні задачі:

1. Розробити кінетичну модель та отримати систему кінетичних рівнянь, що описують часову еволюцію заселеностей молекулярних станів у молекулярному фотодіоді.
2. Порівняти ефективний вклад тунельного та стрибкового електронного переносу у формування пікових та стаціонарних струмів.
3. Дослідити процеси електронного переносу при формуванні фотоструму у

молекулярному фотодіоді в залежності від вихідних параметрів системи (асиметрії зв'язку молекули з електродами, величин трансмісійних щілин, температури), а також з'ясувати вплив обмінної взаємодії між неспареними електронами, які знаходяться на різних молекулярних орбіталях (МО).

4. Дослідити процеси формування електролюмінесценції у молекулярному фотодіоді в залежності від величини прикладеної до електродів різниці потенціалів.

Об'єктами дослідження є молекулярні системи типу «електрод–молекула–електрод», у яких молекула містить фотохромну групу (молекулярний фотодіод).

Предметом дослідження є формування фотоструму та електролюмінесценції у системах «електрод–молекула–електрод».

В роботі було застосовано наступні **методи дослідження**: методи математичної фізики, метод нерівноважної матриці густини, елементи теорії функцій Гріна, комп'ютерна алгебра.

Наукова новизна одержаних результатів.

В дисертаційній роботі вперше:

1. Запропоновано кінетичну модель для опису процесів електронного переносу у молекулярній системі «електрод–молекула–електрод» за умов опромінення системи світлом помірної інтенсивності. Ця модель дозволяє проводити одночасний опис тунельного та стрибкового електронного переносу у молекулярній системі при заданих умовах. За допомогою побудованої моделі часову еволюцію струмів у досліджуваній молекулярній системі вдається описати за допомогою двох наборів параметрів, а саме: уширеннями молекулярних орбіталей та трансмісійними щілинами.
2. Виявлено вклад стрибкового та тунельного електронного переносу у формування загального фотоструму. Показано наявність пікових струмів ввімкнення та знайдено параметри системи, від яких залежить величина піків.
3. Показано вплив обмінної взаємодії між неспареними електронами, що містяться на різних МО, на формування фотоструму у молекулярному діоді. Виявлено, що за умови сильної обмінної взаємодії, триплетний збуджений молекулярний стан поводить себе як кінетична пастка для зарядів, що переносяться. Це, у свою чергу, призводить до суттєвого зменшення величини стаціонарного фотоструму у системі по відношенню до величин пікових значень струмів.
4. Знайдено часову еволюцію фотоструму і показано, що швидка кінетична фаза формується за рахунок швидких синглет-синглетних внутрішньомолекулярних переходів. Повільна кінетична фаза пов'язана безпосередньо з транспортом зарядів у молекулярній системі.
5. Побудовано кінетичну модель для опису електролюмінесценції у молекулярній системі «електрод–молекула–електрод», яка знаходиться під дією прикладеної різниці потенціалів. Показано наявність скачків величини електролюмінесценції при резонансних значеннях прикладених різниць потенціалів.

Практичне значення одержаних результатів

Робота має теоретичний характер. Практичне значення побудованої теорії полягає у можливості використання отриманих у дисертаційній роботі результатів для експериментального дослідження процесів формування фотоструму та електролюмінесценції у молекулярних діодах. Також, результати, отримані у дисертаційній роботі, можуть бути використані при проектуванні елементів електричних кіл із заданими вихідними властивостями, наприклад, фотодіодів, фотопідсилювачів, фотогенераторів коротких електричних імпульсів, та ін.

Особистий внесок здобувача

У роботах [1-2] автором було побудовано кінетичну модель та знайдено наближені аналітичні розв'язки системи кінетичних рівнянь, які описують часову еволюцію заселеностей молекулярних станів у молекулярному фотодіоді. Були обчислені ефективні матричні елементи для стрибкових та дистанційних швидкостей електронного переносу. Розроблено та опрацьовано відповідний комплекс комп'ютерних програм, який дозволяє моделювати часову еволюцію формування фотоструму у молекулярній системі із заданими параметрами взаємодії молекули з електродами та заданими енергіями одноелектронних станів. Також у роботі [2] дисертантом були аналітично розраховані резонансні значення прикладених до електродів різниць потенціалів, за яких спостерігалися стрибкоподібні зміни у інтенсивності електролюмінесценції. Виконані комп'ютерні обчислення добре узгоджуються з аналітично розрахованими результатами.

У роботах [3-4] автором була модернізована кінетична модель для врахування впливу обмінної взаємодії між неспареними електронами на різних МО. Також дисертантом було розроблено комплекс комп'ютерних програм для моделювання часової еволюції фотоструму, який враховує вплив обмінної взаємодії. Було проведено аналіз факторів, які впливають на співвідношення між піковими та стаціонарними значеннями фотоструму у молекулярному фотодіоді, та на базі цього були сформульовані вихідні електронні властивості молекулярної системи, необхідні для досягнення найбільш ефективної роботи молекулярного пристрою. Було проведено порівняння результатів чисельної та наближеної аналітичної моделі.

У роботі [5] автором було проведено комп'ютерний розрахунок часової еволюції струмів ввімкнення, які виникають при раптовій зміні прикладеної до електродів різниці електричних потенціалів. Було показано, що пікові значення струмів можуть сильно переважати стаціонарні значення струмів, що є дуже важливим при подальшому конструюванні молекулярних приладів.

Апробація роботи

Матеріали дисертації пройшли апробацію на семінарах відділу квантової теорії молекул та кристалів ІТФ НАН України (Київ, 2011-2014), доповідалися на міжнародних конференціях: II Міжнародна наукова конференція «Наноструктурные материалы – 2010: Беларусь–Россия–Украина», Київ (Україна), 19-22 жовтня, 2010; 8-th International Conference «Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials», Івано-Франківськ (Україна), 17-22 травня, 2010; 10-та Міжнародна науково-практична конференція «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности», Санкт-Петербург (Росія),

09-11 грудня, 2010; III Young Scientists Conference «Modern Problems of Theoretical Physics», Київ (Україна), 21-23 грудня, 2011; 9-th International Conference «Electronic Processes in Organic Materials», Львів (Україна), 20-24 травня, 2013; Міжнародна конференція молодих учених і аспірантів «ІЕФ-2013», Ужгород (Україна), 20-23 травня, 2013.

Публікації

За матеріалами дисертації опубліковано 11 робіт, з них 5 статей у реферованих наукових журналах [1,2,3,4,5], та 6 робіт опубліковані як тези конференцій [6,7,8,9,10,11].

Структура дисертаційної роботи

Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел, що містить 162 найменувань. Робота написана на 127 сторінках машинописного тексту, містить 27 рисунків та 2 таблиці.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У вступі обґрунтована актуальність обраної теми, сформульовані мета та задачі дослідження, показана наукова та практична цінність отриманих результатів. Також подано інформацію про особистий внесок автора та про зв'язок досліджень за темою дисертації з науковими темами Інституту теоретичної фізики ім. М. М. Боголюбова НАН України. Наведено перелік наукових конференцій та семінарів, на яких робилися доповіді за темою дисертаційної роботи.

У першому розділі наведено основні етапи досліджень провідності молекулярних структур типу «електрод–молекула–електрод» (1М2-система) починаючи з ідеї створення такого типу пристроїв, закінчуючи сучасними експериментами та теоретичними роботами. Зазначено, що збалансованої теорії фотопроцесів у молекулярних фотодіодах поки не існує. Перший розділ має оглядовий характер.

У другому розділі запропоновано кінетичну модель для опису процесів формування перехідного фотоструму у молекулярному фотодіоді. Ця модель базується на одночасному врахування конкуруючих внесків стрибкового та тунельного електронного переносу у формування фотоструму. Для побудови моделі використовується загальноприйнята форма гамільтоніану такої системи:

$$H = H_e + H_m + H_{\text{int}} + H_f(t). \quad (1)$$

Тут перший член

$$H_e = \sum_{rk\sigma} E_{rk} a_{rk\sigma}^+ a_{rk\sigma} \quad (2)$$

є гамільтоніаном електродів, де E_{rk} – енергія електрону з хвильовим вектором $\mathbf{k}$ у зоні провідності r -того ($r=1,2$) електроду, яка для випадку немагнітних електродів і за умови відсутності магнітного поля не залежить від спіну електрону σ . $a_{rk\sigma}^+$ і $a_{rk\sigma}$ – оператори народження і знищення відповідно. Другий член

$$H_m = \sum_{M(N)} E_{M(N)} |M(N)\rangle \langle M(N)| \quad (3)$$

відповідає гамільтоніану молекули, де $E_{M(N)}$ – енергія молекули у молекулярному стані $|M(N)\rangle$. Квантове число M визначає електронний, коливальний та спіновий стан, у якому знаходиться молекула; N визначає кількість електронів на молекулі. Третій член має вигляд

$$H_{\text{int}} = \sum_{r\mathbf{k}\sigma} \sum_{N,MM'} \left[V_{M'(N+1);r\mathbf{k}\sigma M(N)} \times |M'(N+1)\rangle \langle M(N)| a_{r\mathbf{k}\sigma} + h.c. \right]. \quad (4)$$

Тут матричний елемент $V_{M'(N+1);r\mathbf{k}\sigma M(N)} = \langle M(N+1) | V_{tr} | r\mathbf{k}\sigma M(N) \rangle$ характеризує стрибок електрону із зони провідності r -того електроду на молекулу. Четвертий член гамільтоніану характеризує взаємодію молекули із зовнішнім електромагнітним полем (ЕМП)

$$H_f(t) = -\mathbf{E}(t) \sum_{MM'} \mathbf{d}_{MM'} |M'(N)\rangle \langle M(N)|. \quad (5)$$

У ньому $\mathbf{E}(t)$ – електрична компонента змінного електромагнітного поля, а $\mathbf{d}_{MM'}$ – матричний елемент дипольного переходу між різними молекулярними станами. Вважається, що виконується умова $\omega^2 \gg |\mathbf{E} \mathbf{d}_{MM'}|^2 / \hbar^2$, а тому взаємодію із зовнішнім ЕМП можна розглядати як збурення.

У роботі використано теорію нерівноважної матриці густини (НМГ), яка дозволяє побудувати уніфікований опис як для пружного, так і для непружного зарядового переносу у 1М2-системі. Отримані кінетичні рівняння для еволюції заселеностей одноелектронних станів електродів $P(r\mathbf{k}\sigma; t)$ та молекулярних станів $P(M(N); t)$ дозволяють повністю описати еволюцію компонент струму в 1М2-системі.

Відповідно до того, що трансмісійний оператор має вигляд

$$\hat{T} = H_{\text{int}} + H_{\text{int}} \hat{G}(E) H_{\text{int}}, \quad (6)$$

загальний струм у 1М2-системі складається із стрибкової та тунельної компонент:

$$I_r(t) = I_{\text{seq}}^{(r)}(t) + I_{\text{dir}}(t). \quad (7)$$

Стрибкова компонента струму відповідає першому доданку трансмісійного оператора (6) і характеризується безпосередніми стрибками електронів у контактній області між електродами і молекулою. Під час реалізації стрибкової компоненти струму відбувається перезарядка молекули. Стрибкова компонента струму має вигляд:

$$I_{\text{seq}}^{(r)}(t) = |e|(-1)^{r+1} \sum_{N,MM'} \left(\chi_{M(N) \rightarrow M'(N+1)}^{(r)} - \chi_{M(N) \rightarrow M'(N-1)}^{(r)} \right) P(M(N); t). \quad (8)$$

Вона пропорційна різниці потоків електронів, що приходять з r -го електроду на молекулу та навпаки, та вірогідності реалізації певного молекулярного стану $P(M(N); t)$. Величини $\chi_{M(N) \rightarrow M'(N+1)}^{(r)}$ та $\chi_{M(N) \rightarrow M'(N-1)}^{(r)}$ визначають швидкості приходу та уходу електронів на/з молекули, відповідно. Необхідно зазначити, що для перехідних струмів значення стрибкових компонент струму для лівого і правого електродів можуть відрізнятися $I_{\text{seq}}^{(1)}(t) \neq I_{\text{seq}}^{(2)}(t)$.

Тунельна компонента струму відповідає другому доданку трансмісійного оператора (6) і формується за рахунок прямого міжелектродного переносу

електронів. Під час такого процесу молекула не змінює свого зарядового стану, а її МО беруть участь у процесі віртуальним чином. Тунельна компонента струму має вигляд:

$$I_{dir}(t) = |e| \sum_{N, MM'} S_{MM'}^{(dir)}(N) P(M(N); t). \quad (9)$$

Вона визначається різницею прямого і зворотного міжелектродних електронних потоків $S_{MM'}^{(dir)}(N) = Q_{1M(N) \rightarrow 2M'(N)} - Q_{2M(N) \rightarrow 1M'(N)}$ та вірогідністю реалізації певного молекулярного стану $P(M(N); t)$. Величини $Q_{1M(N) \rightarrow 2M'(N)}$ визначають швидкість електронного переносу з 1-го на 2-й електрод. Оскільки реалізація трансмісії через певний тунельний канал контролюється вірогідністю $P(M(N); t)$ знаходження молекули у $M(N)$ -му стані, що в свою чергу визначається зарядовим станом молекули, то стрибкова компонента струму є керуючим фактором для тунельної трансмісії електронів. Через взаємодію з ЕМП з'являється ще один тунельний канал, пов'язаний із можливістю реалізації збудженого стану молекули.

Часова еволюція заселеностей молекулярних станів описується рівнянням балансу:

$$\dot{P}(M(N); t) = - \sum_{N'M'} \left[K_{M(N) \rightarrow M'(N')} P(M(N); t) - K_{M'(N') \rightarrow M(N)} P(M'(N'); t) \right]. \quad (10)$$

Тут величини $K_{M(N) \rightarrow M'(N')}$ характеризують швидкості переходів з молекулярного стану $M(N)$ в молекулярний стан $M'(N')$.

Для знаходження конкретних виразів для струмів використовується модель (Рис. 1), у якій молекула апроксимується найвищою заповненою електронами молекулярною орбіталлю (HOMO) та найнижчою незаповненою електронами молекулярною орбіталлю (LUMO). Кулонівське відштовхування між додатковими електронами, які потрапляють на молекулу, вважається настільки великим, що молекула може знаходитися лише у нейтральному (основному та збуджених), однократно окисненому та відновленому станах. Розглядається випадок, коли електрони на HOMO і LUMO локалізовані поблизу просторово розділених центрів. Це дає змогу не враховувати обмінну взаємодію між неспареними електронами, розташованими на різних МО. Як наслідок збуджений молекулярний стан є чотирикратно виродженим.

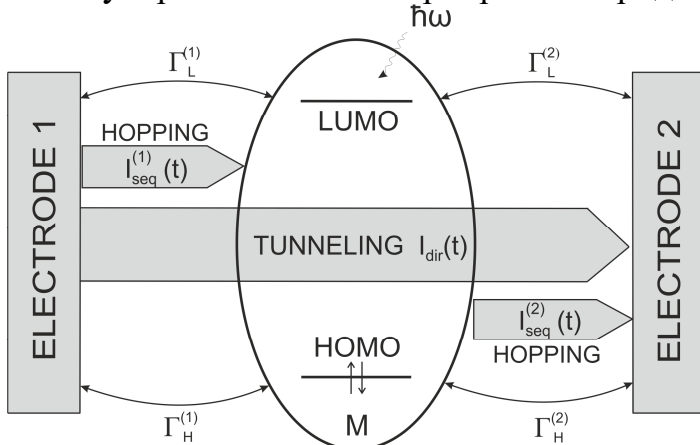


Рис. 1 Схематичне зображення процесів електронного переносу у HOMO-LUMO моделі. Величини $\Gamma_{\lambda}^{(r)}$ характеризують ефективність контактних та дистанційних електронних переносів. Стрибкові компоненти струму $I_{seq}^{(1)}(t)$ та $I_{seq}^{(2)}(t)$ можуть відрізнятися на перехідних часах.

Молекулярний гамільтоніан (3) у HOMO-LUMO моделі буде мати вигляд

$$H_m = \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} \left(\varepsilon_{\lambda} + U_{\lambda} c_{\lambda,-\sigma}^+ c_{\lambda,-\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda' \neq \lambda} \sum_{\sigma'} U_{\lambda\lambda'} c_{\lambda',\sigma'}^+ c_{\lambda',\sigma'} \right) c_{\lambda,\sigma}^+ c_{\lambda,\sigma}, \quad \lambda = H, L, \quad (11)$$

а оператор електронного переносу

$$V_{tr} = \sum_{\lambda} \sum_{rk\sigma} \left(\beta_{\lambda,rk} c_{\lambda,\sigma}^+ a_{rk\sigma} + \beta_{\lambda,rk}^* a_{rk\sigma}^+ c_{\lambda,\sigma} \right). \quad (12)$$

Тут ε_{λ} – енергії електронів, що знаходяться на λ -тій МО. Сила кулонівської взаємодії, коли обидва електрони знаходяться на одній МО, позначена як U_{λ} . У випадку, коли електрони знаходяться на різних МО, кулонівське відштовхування записане як $U_{\lambda\lambda'}$. Оператори $c_{\lambda,\sigma}^+$ та $c_{\lambda,\sigma}$ – є операторами народження та знищення електрону на молекулі, відповідно, а $\beta_{\lambda,rk}$ характеризує взаємодію λ -ї МО з rk -тим станом у зоні провідності електроду. Відповідно до гамільтоніану (11) молекулярні енергії $E_{M(N)} = E_{\alpha}$ (індекси $\alpha = 0, *, +, -$ відображають основний, збуджений, додатно та від'ємно заряджені стани молекули, відповідно) мають наступні значення:

$$\begin{aligned} E_0 &= 2\varepsilon_H + U_H, & E_* &= \varepsilon_H + \varepsilon_L + U_{LH}, \\ E_- &= 2\varepsilon_H + \varepsilon_L + U_H + 2U_{LH}, & E_+ &= \varepsilon_H. \end{aligned} \quad (13)$$

Застосування наближення широких зон до електродів, виготовлених з благородних металів, дає можливість виразити стрибкові швидкості переходів через контактні константи швидкостей переходів $K_{\alpha\alpha'}^{(r)}$, наприклад, $\chi_{M_*(\sigma_H, \sigma'_L) \rightarrow M_-(\sigma_L)}^{(r)} = \delta_{\sigma'_L, \sigma_L} K_{*-}^{(r)}$. Однією з переваг НОМО-LUMO моделі є те, що усі контактні константи швидкостей переходів виражаються через два набори параметрів, а саме параметрів взаємодії молекули з електродами $\Gamma_{\lambda}^{(r)}$ та величинами трансмісійних щілин $\Delta E_{\alpha\alpha'}$. Прямі константи контактних швидкостей мають вигляд

$$\begin{aligned} K_{0-}^{(r)} &\simeq (1/\hbar) \Gamma_L^{(r)} N(\Delta E_{-0}), & K_{+0}^{(r)} &\simeq (1/\hbar) \Gamma_H^{(r)} N(\Delta E_{0+}), \\ K_{*-}^{(r)} &\simeq (1/\hbar) \Gamma_H^{(r)} N(\Delta E_{-*}), & K_{+*}^{(r)} &\simeq (1/\hbar) \Gamma_L^{(r)} N(\Delta E_{*+}). \end{aligned} \quad (14)$$

Обернені константи швидкостей, що визначають стрибки електрону з молекули на r -й електрод, зв'язані з прямими константами співвідношенням

$$K_{\alpha\alpha'}^{(r)} = K_{\alpha'\alpha}^{(r)} \cdot \exp(-\Delta E_{\alpha'\alpha}/k_B T). \quad (15)$$

Тут величини

$$\Gamma_{\lambda}^{(r)} \simeq 2\pi \sum_{\mathbf{k}} |\beta_{\lambda,r\mathbf{k}}|^2 \delta(E - E_{r\mathbf{k}}) \quad (16)$$

характеризують стрибки електрону між λ -тою МО та r -м електродом. Функція розподілу

$$N(\Delta E_{\alpha\alpha'}) = [\exp(\Delta E_{\alpha\alpha'}/k_B T) + 1]^{-1} \quad (17)$$

визначає вплив температури на стрибкові процеси залежно від величини трансмісійних щілин

$$\Delta E_{+j} = (E_+ + E_F) - E_j, \quad \Delta E_{-j} = E_- - (E_j + E_F), \quad j = 0, *. \quad (18)$$

Фізичним змістом трансмісійних щілин є різниця енергій всієї 1M2-системи, з

молекулою у різних станах (Рис. 2). За умови відсутності прикладеної до електродів різниці потенціалів значення трансмісійних щілин є константами.

Знак трансмісійної щілини $\Delta E_{\alpha\alpha'}$ визначає режим зарядової трансмісії, що йде за каналом $M_\alpha \rightarrow M_{\alpha'}$. Якщо $\Delta E_{\alpha\alpha'} > 0$, то функція розподілу (17) приймає вигляд $N(\Delta E_{\alpha\alpha'}) \rightarrow \exp(-\Delta E_{\alpha\alpha'}/k_B T) \ll 1$. Такий процес потребує температурної активації і відбувається нерезонансним чином. Якщо $\Delta E_{\alpha\alpha'} < 0$, то $N(\Delta E_{\alpha\alpha'}) \approx 1$ і процес відбувається резонансним чином.

Необхідно зазначити, що при застосуванні НОМО-LUMO моделі швидкості тунельних переходів також повністю визначаються через параметри уширення $\Gamma_\lambda^{(r)}$ та величини трансмісійних щілин $\Delta E_{\alpha\alpha'}$.

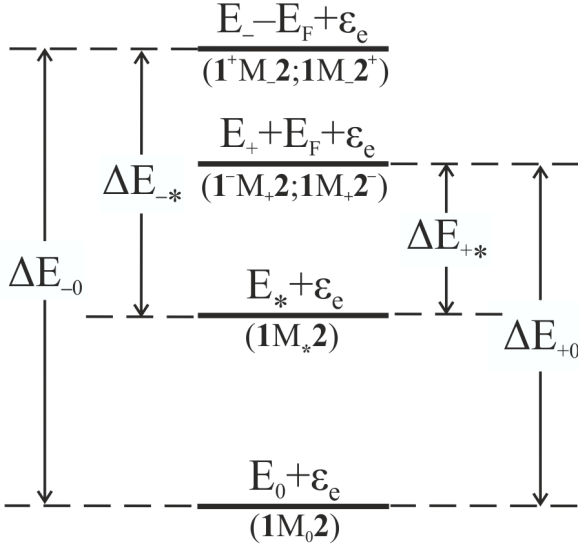


Рис. 2 Трансмісійні щілини між енергіями системи, з молекулою в різних станах. Випадок слабкої обмінної взаємодії між неспареними електронами. За відсутності прикладеної до електродів різниці потенціалів величини трансмісійних щілин є константами. Під час переносу електрону сумарний заряд системи зберігається незмінним.

$$\begin{cases} \dot{P}(0;t) = -k_f P(0;t) + K_{+0} P(+;t) + K_{-0} P(-;t) + k_d P(*;t), \\ \dot{P}(+;t) = -(K_{+0} + 2K_{+*}) P(+;t) + K_{*+} P(*;t), \\ \dot{P}(-;t) = -(K_{-0} + 2K_{-*}) P(-;t) + K_{*-} P(*;t), \\ \dot{P}(*;t) = -(K_{*+} + K_{*-} + k_d) P(*;t) + 2K_{+*} P(+;t) + 2K_{-*} P(-;t) + k_f P(0;t). \end{cases} \quad (19)$$

Система рівнянь (19) описує часову еволюцію заселеностей молекулярних рівнів у НОМО-LUMO моделі. Тут введено позначення $K_{\alpha\alpha'} = K_{\alpha\alpha'}^{(1)} + K_{\alpha\alpha'}^{(2)}$. Константа швидкості оптичних переходів k_f задається параметрично і визначає швидкість синглет-синглетних переходів. Константа k_d визначає переходи молекули із збудженого у основний стан за рахунок випромінювання та взаємодії з електродами. Відповідна умова нормування для даної системи має вигляд

$$\sum_{\alpha=0,*,+,-} P(\alpha;t) = 1. \quad (20)$$

У третьому розділі розглянуто процес формування перехідного фотоструму у молекулярному фотодіоді за умови раптового ввімкнення опромінення молекули для різних випадків величин трансмісійних щілин. Розглядається випадок слабкої обмінної взаємодії. Необхідно зазначити, що за умови світлового опромінення молекули, поява струму у молекулярному

фотодіоді можлива навіть за умови відсутності прикладеної до електродів різниці потенціалів. У рамках НОМО-LUMO моделі вираз для стрибкової компоненти струму має наступний вигляд

$$I_{seq}^{(r)} = (\delta_{r,1} - \delta_{r,2}) I_0 \pi \hbar \left\{ \left[K_{*-}^{(r)} P(*;t) + (K_{+0}^{(r)} + 2K_{+*}^{(r)}) P(+;t) \right] - \left[K_{*+}^{(r)} P(*;t) + (K_{-0}^{(r)} + 2K_{-*}^{(r)}) P(-;t) \right] \right\}. \quad (21)$$

Тут $I_0 = |e|/\pi \hbar \times 1 \text{ eV} \approx 77.6 \mu\text{A}$ – елементарна одиниця струму. Тунельна компонента струму має вигляд

$$I_{dir}(t) = I_0 \pi \hbar S_{*0} P(*;t), \quad (22)$$

у якому величина

$$S_{*0} = Q_{*0}^{(12)} - Q_{*0}^{(21)} \simeq \frac{1}{2\hbar} \left(\Gamma_H^{(1)} \Gamma_L^{(2)} - \Gamma_H^{(2)} \Gamma_L^{(1)} \right) \times \\ \times \left(\Gamma_+^{-1} \left[(1 - \text{sign} \Delta E_{+*}) + (\Gamma_+ / \pi \Delta E_{+*}) \right] + \Gamma_-^{-1} \left[(1 - \text{sign} \Delta E_{-*}) + (\Gamma_- / \pi \Delta E_{-*}) \right] \right) \quad (23)$$

визначає сумарний тунельний потік з одного електроду на інший. Знак тунельної компоненти струму визначається знаком виразу $\Gamma_H^{(1)} \Gamma_L^{(2)} - \Gamma_H^{(2)} \Gamma_L^{(1)}$. Часова еволюція тунельної компоненти струму визначається лише заселеністю молекулярного рівня $P(*;t)$.

Принципова схема формування фотоструму полягає у наступному. Молекула, поглинаючи квант світла, переходить зі свого основного стану у збуджений стан. При цьому відбувається перехід одного електрону з НОМО на LUMO. Після цього молекула може повертатись у основний стан декількома шляхами. По-перше, на вільне місце на НОМО може стрибнути один електрон з електроду, утворивши, таким чином, від'ємно заряджений молекулярний стан. Після цього електрон з LUMO, перестрибуючи на електрод, повертає молекулу у основний стан. Якщо подібний процес йде із формуванням додатно зарядженого молекулярного стану, кажуть про діркову провідність. По-друге, молекула може повернутися у основний стан через непружне тунелювання електрону. Нарешті, молекула може випромінити квант світла, що не буде супроводжуватися зарядовим транспортом.

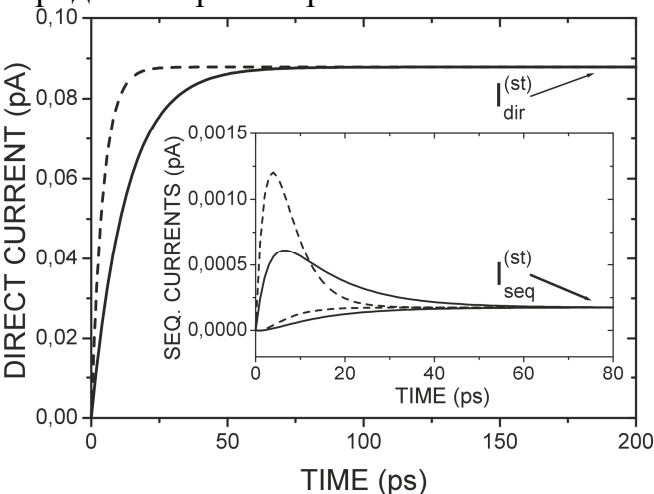


Рис. 3 Компоненти перехідного струму за умов сильного нерезонансу при різних значеннях інтенсивності оптичного збудження. Суцільні лінії: $k_f = 10^{10} \text{ c}^{-1}$; пунктирні лінії: $k_f = 3 \cdot 10^{10} \text{ c}^{-1}$. На вставці стрибкові компоненти струму $I_{seq}^{(1)}(t)$ (верхні криві) та $I_{seq}^{(2)}(t)$ (нижні криві).

Розглядаючи випадок сильного нерезонансу (трансмісійні щілини ΔE_{+*} та ΔE_{-*} мають значення декількох десятків eV), показано, що заселеність заряджених

станів є малою. Тому стрибкові компоненти струму є малими, навіть порівняно з тунельною компонентою (Рис. 3). Також спостерігається однокоекспоненційна поведінка тунельного струму.

Якщо зменшити значення трансмісійної щілини ΔE_{+*} до 0,1 еВ, то спостерігається збільшення величин стрибкових компонент струмів (Рис. 4). Це відбувається завдяки можливості теплової активації стрибкових процесів.

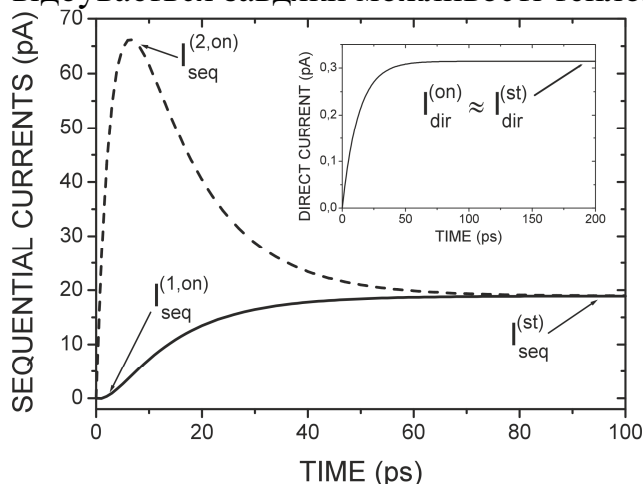


Рис. 4 Нерезонансний режим формування струму при малому значенні трансмісійної щілини ΔE_{+*} .

Підтвердженням впливу теплових процесів на формування стрибкових струмів є розрахунки цих струмів при тих самих параметрах, але зі зменшеною втричі температурою (Рис. 5). На графіку видно, що стрибкові компоненти суттєво зменшуються у той час, як тунельна компонента залишається практично незмінною.

Якщо одна із трансмісійних щілин стає від'ємною (наприклад $\Delta E_{+*} < 0$), то процес йде у резонансному режимі. Величини струмів у такому випадку зростають на декілька порядків (Рис. 6). За рахунок зростання заселеностей заряджених молекулярних станів еволюція тунельного струму описується двоекспоненційною кінетикою. За випадку, коли обидві трансмісійні щілини (ΔE_{+*} і ΔE_{-*}) мають від'ємний знак, суттєвих змін у графіках струмів не спостерігається. Важливо, що за умови слабкої обмінної взаємодії, відношення пікових значень струмів до їх стаціонарних значень не перевищують одного порядку.

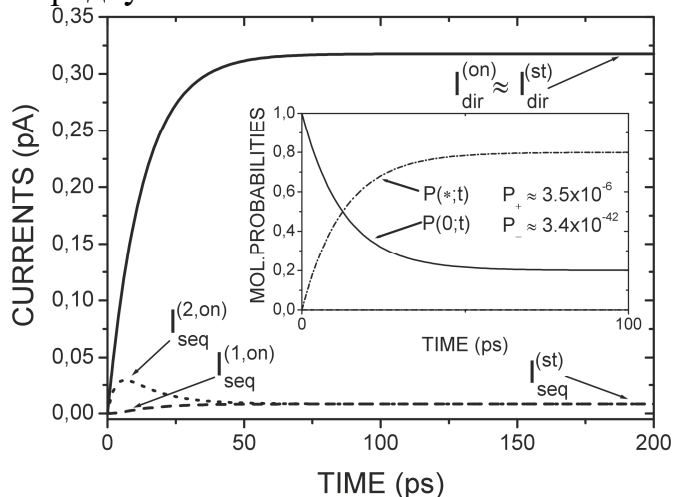


Рис. 5 Нерезонансний режим формування струму, що відбувається за участю зарядженого стану M_+ за низьких температур.

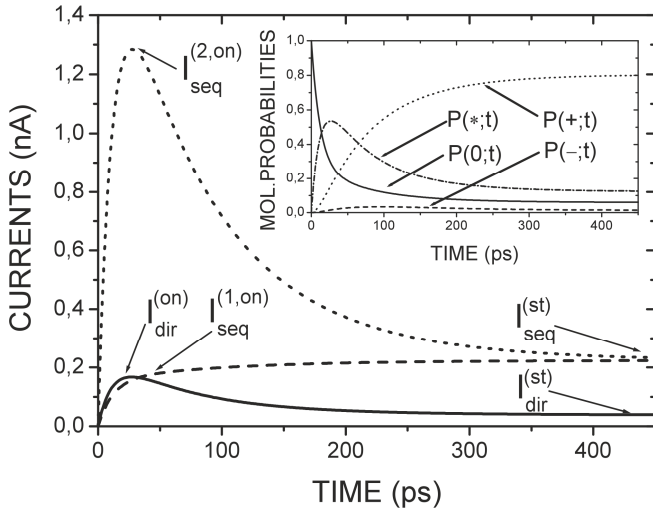


Рис. 6 Резонансний режим трансмісії за участі зарядженого молекулярного стану M_+ (трансмісійна щілина ΔE_{+*} від'ємна). Основний вклад в сумарний струм вносить стрибкова компонента. Еволюція струмів повторює еволюцію заселеностей молекулярних станів (на вставці).

У четвертому розділі було розглянуто вплив обмінної взаємодії між неспареними електронами, що знаходяться на різних МО, на формування фотоструму. Відповідний гамільтоніан, який враховує обмінну взаємодію, має вигляд:

$$H_m = \sum_{\lambda} \left[\sum_{\sigma} (\epsilon_{\lambda\sigma} + U_{\lambda} \hat{n}_{\lambda,-\sigma}) \hat{n}_{\lambda,\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda' \neq \lambda} (U_{\lambda\lambda'} \hat{n}_{\lambda} \hat{n}_{\lambda'} - J_{\lambda\lambda'} \hat{s}_{\lambda} \hat{s}_{\lambda'}) \right]. \quad (24)$$

Тут $\hat{n}_{\lambda\sigma} = a_{\lambda\sigma}^+ a_{\lambda\sigma}$ – оператор числа електронів ($\hat{n}_{\lambda} = \sum_{\sigma} \hat{n}_{\lambda\sigma}$ є оператором повного числа електронів, які знаходяться на λ -й МО). Врахування обмінної взаємодії між неспареними електронами, що знаходяться на різних МО, відбувається за рахунок параметру $J_{\lambda\lambda'}$. Спіновий оператор електрону, що знаходиться на λ -й МО, позначено як $\hat{s}_{\lambda}$.

За наявності обмінної взаємодії енергії збудженого триплетного і синглетного станів вже не будуть співпадати, причому $E_S - E_T = J_{HL}$. Цікавою виявилася ситуація, коли енергія 1M2-системи з молекулою, яка знаходиться у триплетному стані, ставала нижчою за енергію 1M2-системи з молекулою, яка знаходиться у одному із заряджених станів. Це спостерігалось при значеннях величини обмінної взаємодії у декілька десятих долей електронвольта. Було виявлено, що за таких умов триплетний збуджений стан починає поводити себе як кінетична пастка для зарядів, що переносяться. Для випадку сильної обмінної взаємодії відношення величин пікових струмів до відповідних стаціонарних значень досягає трьох-чотирьох порядків (Рис. 7).

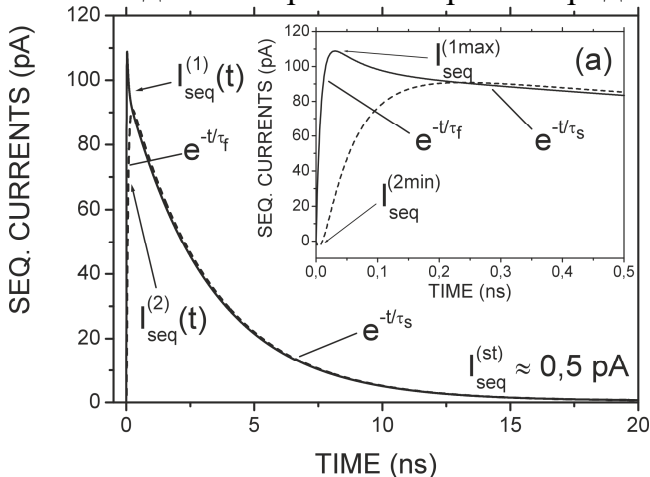


Рис. 7 Перехідні стрибкові компоненти струму. На вставках показано швидку фазу еволюції. Параметр обмінної взаємодії $J_{HL} = 0.4$ еВ. Видно сильне зменшення стаціонарних струмів відносно пікових значень, порівняно з випадком слабкої обмінної взаємодії. Вигляд графіка для тунельної компоненти струму аналогічний графіку для $I_{seq}^{(1)}(t)$.

У *п'ятому розділі* розглядається випадок, коли струм у молекулярному фотодіоді виникає внаслідок ввімкнення прикладеної до електродів різниці потенціалів, відмінної від нуля. Формування струму за таких умов пов'язане зі зміною взаємного положення енергетичних рівнів системи в залежності від прикладеної напруги. Через наявність у молекулі фотохромної групи при проходженні струму через таку систему може мати місце явище електролюмінесценції. Вплив прикладеної різниці потенціалів враховано через залежність величин трансмісійних щілин від прикладеної напруги (деякі з них наведено у виразах (25)).

$$\begin{aligned}\Delta E_{-0}^{(1)} &= \Delta E_{-0} - \eta_L |e|V, & \Delta E_{-0}^{(2)} &= \Delta E_{-0} + (1 - \eta_L) |e|V, \\ \Delta E_{-*}^{(1)} &= \Delta E_{-*} - \eta_H |e|V, & \Delta E_{-*}^{(2)} &= \Delta E_{-*} + (1 - \eta_H) |e|V.\end{aligned}\quad (25)$$

Тут η_λ – параметр відносної геометричної відстані від першого електроду до центру розподілу електронної густини на λ -тій орбіталі.

Інтенсивність електролюмінесценції $J_{lum}(t) = J_0 P_*(t)$ пропорційна вірогідності знаходження молекули у збудженому стані M_* (розглядається випадок відсутності обмінної взаємодії між неспареними електронами). Для опису електролюмінесценції використовується величина

$$\zeta = P_*(t) = J_{lum}(t) / J_0. \quad (26)$$

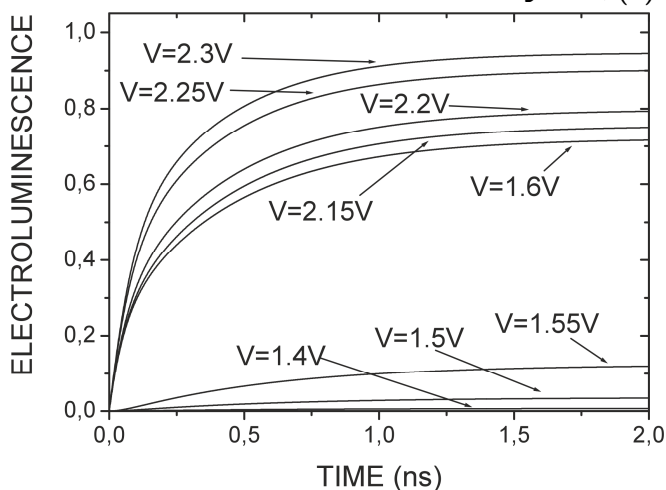


Рис. 8 Встановлення стаціонарної електролюмінесценції у молекулярному фотодіоді при різних значеннях прикладеної різниці потенціалів V . Стрибкові зміни електролюмінесценції спостерігаються поблизу резонансних значень прикладених напруг.

Було виявлено стрибкові зміни інтенсивності електролюмінесценції при певних значеннях величин прикладеної різниці потенціалів (Рис. 8). Вони відповідали резонансним значенням прикладених напруг, при яких спостерігалися зміни знаків відповідних трансмісійних щілин.

У **висновках** підсумовуються основні результати роботи.

ВИСНОВКИ

1. Показано, що за умови помірної інтенсивності освітлення молекули, поява фотоструму у молекулярному фотодіоді можлива навіть за відсутності прикладеної до електродів різниці потенціалів, а направленість фотоструму обумовлена асиметрією зв'язку молекули з електродами.
2. Виявлено дwoекспоненційну кінетику процесу формування фотоструму. Показано, що швидка кінетична фаза пов'язана з фотозбудженням молекули і формуванням пікових струмів, а повільна кінетична фаза пов'язана із заселенням

заряджених молекулярних станів і формуванням стаціонарних струмів. Знайдено залежність пікових та стаціонарних фотострумів від сили зв'язку молекули з електродами та від зарядового стану, який реалізується у процесі електронного переносу.

3. Показано, що при сильній обмінній взаємодії між неспареними електронами, які знаходяться на різних МО, триплетний збуджений стан стає кінетичною пасткою для зарядів, що переносяться і, таким чином, принципово впливає на формування стаціонарного фотоструму.

4. Показано, що за низьких температур стрибкові компоненти струму суттєво заморожуються, внаслідок чого сумарний фотострум формується за рахунок непружного тунелювання електронів.

5. Виявлено наявність резонансних значень прикладеної різниці потенціалів, при яких спостерігаються стрибкоподібні зміни інтенсивності електролюмінесценції.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Petrov E.G. Transient currents in a molecular photo-diode / E.G. Petrov, V.O. Leonov, V. May, P. Hanggi // *Chem. Phys.* – 2012. – Vol. 407. – P.53-64.

2. Петров Э.Г. Кинетика формирования тока в молекулярном диоде / Э.Г. Петров, В.А. Леонов, Е.В. Шевченко // *ФНТ.* – 2012. – Vol. 38, № 5. – P. 549-559.

3. Petrov E.G. Transient photocurrent in molecular junctions: singlet switching on and triplet blocking / E.G. Petrov, V.O. Leonov, V. Snitsarev // *J. Chem. Phys.* – 2013. – Vol. 138. – P. 184709.

4. Леонов В.А. Пиковый и стационарный фототок в молекулярном диоде / В.А. Леонов, Э.Г. Петров // *Письма ЖЭТФ.* – 2013. – Vol. 97, № 9, – P. 634-641.

5. Петров Э.Г. Переходные токи включения и выключения в органических наноструктурах / Э.Г. Петров, В.А. Леонов // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии.* – 2011. – Vol. 9, № 1. – P. 49-54.

6. Петров Э.Г. Переходные токи включения и выключения в органических наноструктурах / Э.Г. Петров, В.О. Леонов // *II міжнародна конференція «Наноструктурні матеріали – 2010: Білорусь–Росія–Україна», 19-22 жовтня 2010: збірка тез.* – Україна, Київ, 2010. – С.19.

7. Petrov E.G. Switch on/off currents in linear device “electrode-molecule-electrode” / E.G. Petrov, V.O. Leonov // *8-th International Conference on “Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials”, 17-22 May 2010: program and abstracts.* – Ukraine, Ivano-Frankivsk, 2010. – P. 262.

8. Петров Э.Г. Контактные переходные токи в устройствах «электрод-молекула-электрод» / Э.Г. Петров, В.А. Леонов, Е.В. Шевченко // *Десятая международная научно-практическая конференция «Исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности», 09-11 декабря 2010: сборник тезисов.* – Россия, Санкт-Петербург, 2010. – С. 313-315.

9. Leonov V.O. Photocurrent in molecular diode / V.O. Leonov, E.G. Petrov, Ye.V. Shevchenko // *III Young Scientists Conference “Modern Problems of Theoretical Physics”, 21-23 December 2011: program and abstracts.* – Ukraine, Kyiv, 2011. – P. 101.

10. Shevchenko Ye.V. Transition electro luminescence and phosphorescence in molecular junctions / Ye.V. Shevchenko, V.O. Leonov, E.G. Petrov // 9-th International Conference “Electronic Processes in Organic Materials”, 20-24 May 2013: program and abstracts. – Ukraine, Lviv, 2013. – P. 28-29.

11. Леонов В.А. Влияние обменного взаимодействия на формирование фототока в молекулярном диоде / В.А. Леонов, Э.Г. Петров// “Міжнародна конференція молодих вчених і аспірантів «ІЕФ-2013»”, 20-23 травня 2013: збірка тез. – Україна, Ужгород, 2013. – P. 70-71.

АНОТАЦІЯ

Леонов В.О. Кінетика формування струму в молекулярному фотодіоді – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.02 – теоретична фізика. – Інститут теоретичної фізики ім. М. М. Боголюбова НАН України, Київ, 2014.

Дисертація присвячена розгляду механізмів формування фотоструму та електролюмінесценції у молекулярному фотодіоді. Побудовано кінетичну модель, яка описує часову еволюцію заселеностей молекулярних станів фотодіода. Знайдено умови виникнення електричного струму при опроміненні молекули світлом, причому направленість струму формується за рахунок асиметрії зв'язків молекули з електродами. Виявлено, що за низьких температур сумарний фотострум формується за рахунок непружного тунелювання електронів. Показано, що за сильної обмінної взаємодії триплетний стан відіграє роль кінетичної пастки для зарядів, які переносяться. Знайдено резонансні значення прикладеної до електродів різниці потенціалів, за яких спостерігаються стрибкові збільшення інтенсивності електролюмінесценції. Виявлено умови, при яких величини пікових значень струмів на декілька порядків перевищують відповідні стаціонарні значення.

Ключові слова: молекулярний фотодіод, електронна трансмісія, перехідний струм, тунелювання.

АННОТАЦИЯ

Леонов В.А. Кинетика формирования тока в молекулярном фотодиоде – На правах рукописи.

Диссертация на соискание научной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.02 – теоретическая физика. – Институт теоретической физики им. Н. Н. Боголюбова НАН Украины, Киев, 2014.

Диссертация посвящена рассмотрению механизмов формирования фототока и электролюминесценции в молекулярном фотодиоде. Построена кинетическая модель, описывающая временную эволюцию заселенностей молекулярных состояний фотодиода. Найдены условия возникновения электрического тока при облучении молекулы светом, причем направленность тока формируется за счет асимметрии связей молекулы с электродами. Обнаружено, что при низких температурах суммарный ток формируется за счет неупругого тунелирования

электронов. Показано, что при сильном обменном взаимодействии триплетное состояние играет роль кинетической ловушки для переносимых зарядов. Найдены резонансные значения приложенной к электродам разности потенциалов, при которых наблюдаются скачкообразные изменения интенсивности электролюминесценции. Выявлены условия, при которых величины пиковых значений токов на несколько порядков превышают соответствующие стационарные значения.

Ключевые слова: молекулярный фотодиод, электронная трансмиссия, переходные токи, туннелирование.

ABSTRACT

Leonov V.O. Kinetics of current formation in molecular photodiode – Manuscript.

Thesis for the Doctor of Philosophy degree (Candidate of Science in Physics and Mathematics) in speciality 01.04.02 – theoretical physics. – Bogolyubov Institute for Theoretical Physics of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2014.

The thesis is devoted to the investigation of the mechanisms of photocurrent and electroluminescence formation in molecular photodiodes. The molecular photodiode is considered to be the system consisting of two metallic electrodes and the molecule that contains a chromophoric group disposed therebetween. The coupling between the molecule and electrodes are considered to be rather weak to destroy the intramolecular electronic states.

We use nonequilibrium density matrix approach, which allow us to obtain the unified description for both elastic and inelastic charge transmission through the molecular junction. In the framework of the HOMO-LUMO model, the set of kinetic equations has been derived for the molecular states which participate in the current formation. Those are the neutral molecular (ground and excited) states and two charged states. It could be shown that an interelectrode electron transfer takes place along the channels associated with the charged molecular states. These states participate in a light-induced interelectrode electron transfer in the absence of biased voltage either as real states (forming the sequential transmission route) or as virtual intermediate states (forming the direct transmission route). The sequential route includes the hopping of an electron between the molecule and the adjacent electrodes, being thus responsible for a molecular charging. The formation of the respective direct current component is accompanied by the transmission of the molecule from its photo-excited state to its ground state. It was found that the direct (tunnel) inelastic electron transfer plays a crucial role in changing molecular electronic states and, as a result, in generating transmission channels for hopping (sequential) and distant (tunnel) current components. The effect of inelastic tunneling is especially pronounced in the contribution of resonant electron transmission.

The time-dependent behavior of the total photocurrent is governed by the molecular populations which evolve in line with the rate kinetic equations. It has been shown that the time evolution of the photocurrent under the conditions of the irradiation of a chromophoric molecule by moderate-intensity light includes the fast and slow stages of the kinetic process. The fast stage corresponds to an increase in the current and

associated with the charging of the molecule, which is in a singlet excited state after a photoexcitation. The slow stage includes electron transfer between electrodes involving both charged and excited states of the molecule.

The relative efficiency of each route is determined by the actual value of the transmission gap. If it is positive then an electron transmission along the respective channel proceeds in an off-resonant regime whereas for a negative value of the transmission gap the current is formed in the resonant regime. In this regime the sequential and the distant current components significantly exceed the same components at the off-resonant charge transmission. Direction of the light-induced electron current is determined by the asymmetry of coupling between the molecule and electrodes. If the difference between coupling parameters becomes large, a characteristic kinetic effect appears for the transient photocurrents. In this case, those currents do exceed their steady state value to a large amount. It has been found that at low temperatures the sequential component of the current is significantly frozen and the total current is formed by inelastic electron tunneling.

An important physical result is that, in organic molecules with chromophoric group spaced from the leads, the intramolecular exchange interaction (which causes splitting the excited singlet and triplet states of the molecule) can play a principal role in generating of the pulse-like transition photocurrent as well as in the suppression of the steady state photocurrent. The pulse-like behavior is explained by the transformation of the resonant regime of charge transmission (involving the excited singlet state) into the off-resonant one (involving the excited triplet state). Such transformation corresponds to the kinetic suppression of the steady state photocurrent. The latter occurs due to the threefold degenerated triplet excited state of the molecule which appears like a trap blocking the charge transmission. In the same time if the intramolecular exchange interaction is weak, the steady-state photocurrent is close in magnitude to the maximum transient current.

It was shown that due to the change of interelectrode voltage bias the molecule can turn into its excited state and the electroluminescence can appear. The resonant values of the biased voltage at which the intensity of electroluminescence increase abruptly were found.

Key words: molecular photodiode, electronic transmission, transient current, tunneling

Леонов Володимир Олександрович

Кінетика формування струму в молекулярному фотодіоді

(Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук)

Зам. – 7	Формат 60 x 84/16	Обл.-вид. арк. - 0.93
----------	-------------------	-----------------------

Підписано до друку 03.07.2014 р.	Тираж 100 прим.
----------------------------------	-----------------

Поліграфічна дільниця ІТФ ім. М.М. Боголюбова НАН України,
03680, м. Київ, вул.. Метрологічна, 14-б