

05;06

Механизм металлической проводимости вдоль границы раздела с участием органических диэлектриков

© В.Р. Никитенко, А.Р. Тамеев, А.В. Ванников

Московский инженерно-физический институт (Национальный
исследовательский ядерный университет), Москва
E-mail: vladronik@yandex.ru

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Москва

Поступило в Редакцию 24 марта 2009 г.

Предложена физическая модель электропроводности металлического типа вдоль границы раздела полупроводников и диэлектриков с металлами или другими органическими материалами. Причиной является образование на границе раздела геминальных пар с достаточно высокой поверхностной плотностью. Определены условия, при которых для значительной части носителей заряда переходы между молекулами не требуют термической активации и туннелирования. Численным моделированием получена оценка величин электропроводности и подвижности носителей заряда.

PACS: 73.40.-c, 73.61.Ph, 73.61.Ng

Поверхности, разделяющие слои различных органических материалов, а также органических материалов и металлических электродов (интерфейсы), во многом определяют характеристики полевых транзисторов, светоизлучающих диодов и других оптоэлектронных устройств [1]. В последнее время электропроводность вдоль интерфейсов интенсивно исследуется, главным образом в связи с применением органических материалов в полевых транзисторах [2,3]. Препятствием к достижению высокой электропроводности является локализация носителей заряда и малая концентрация последних. Известно, что полевой эффект немного повышает не только концентрацию носителей заряда вблизи границы раздела полимера с затвором, но и подвижность последних в тонком (порядка нанометра) слое вблизи интерфейса за счет заполнения глубоких состояний.

В недавних экспериментальных работах показано существование высокой электропроводности металлического типа вдоль интерфейса, разделяющего различные органические кристаллы [4], каждый из которых является полупроводником, а также сопряженный полимер (полианилин) с металлом [5]. В обоих случаях авторы связывают необычные электронные свойства интерфейса с формированием достаточно плотного двойного слоя зарядов на границе раздела благодаря спонтанному переходу электрона из одного материала в другой. Существование такого перехода на границе раздела полимер–металл показано в работе [6] как экспериментально, так и квантово-химическими расчетами. Полный переход электрона на границе между диэлектриками, в том числе органическими, известен достаточно давно (в смеси порошков данный эффект отвечает за зарядение частиц красителя в ксерографии) [7]. Таким образом, на интерфейсе образуются геминальные пары (ГП) электронов и дырок, разделенные расстоянием a порядка 1 nm (по данным работы [6], $a = 0.5$ nm). Заряды в ГП локализованы кулоновским взаимодействием. Однако при высокой концентрации пар можно ожидать, что междупарное взаимодействие приведет в какой-то степени к делокализации электронов (дырок) и обеспечит высокую электропроводность вдоль интерфейса. Представления о цепочке перескоков носителей заряда из ГП к соседнему неспаренному заряду противоположного знака („кулоновской дырке“) уже привлекались ранее для объяснения резкого роста объемной проводимости электрохимически допированных полимеров при возрастании концентрации допантов [8], а также электронного переключения в полимерах [9]. Если расстояние между соседними ГП b сравнимо с расстоянием между зарядами внутри ГП $b \approx a$, следует учитывать взаимодействие заряда также и с окружением, состоящим из диполей (ГП), неспаренных зарядов и нейтральных пар молекул, случайное расположение которых создает флуктуации потенциала вокруг каждой ГП. Вообще говоря, задача осложняется энергетическим беспорядком, который создается взаимодействием неупорядоченных собственных дипольных моментов молекул [10]. Однако следует ожидать, что на интерфейсе основной вклад в беспорядок вносят большие дипольные моменты ГП. Кроме того, вблизи границы раздела полимер–металл „собственный“ беспорядок может быть существенно меньше, чем в объеме полимера, вследствие эквипотенциальности металлической поверхности [11].

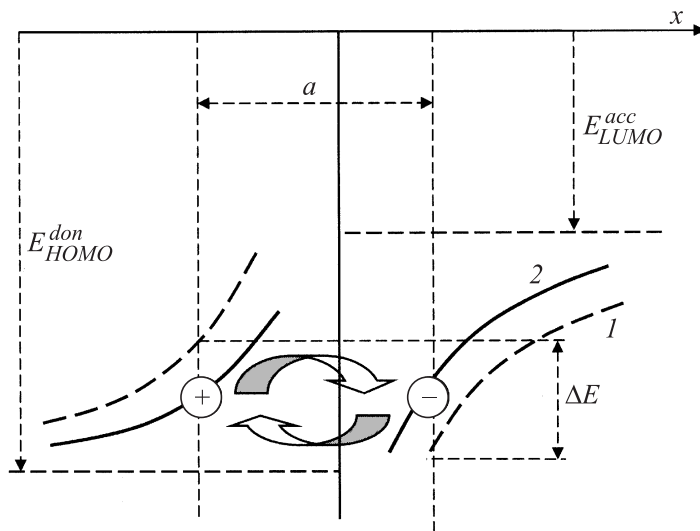


Рис. 1. Энергетическая диаграмма границы раздела двух органических полупроводников в случае полной компенсации энергетического барьера ΔE . Кривая 1 показывает зависимость $E_{LUMO}^{acc} - e^2/4\pi\epsilon\epsilon_0 x$, кривая 2 сдвинута вверх по энергии на $U_0/2$.

Вследствие кулоновского взаимодействия электрона и дырки возникновение ГП энергетически выгодно, если энергетический уровень электронов в материале-акцепторе E_{LUMO}^{acc} , находится не слишком высоко относительно энергетического уровня дырок в материале-доноре E_{HOMO}^{don} , даже в случае $E_{HOMO}^{don} < E_{LUMO}^{acc}$ (рис. 1). Рекомбинация пары на интерфейсе заторможена энергетическим барьером, $\Delta E = U_0 + (E_{HOMO}^{don} - E_{LUMO}^{acc})$, где $U_0 = e^2/4\pi\epsilon\epsilon_0 a$, ϵ — эффективная диэлектрическая проницаемость. Поэтому отдельно взятая ГП метастабильна. Однако электрическое поле двойного слоя зарядов понижает энергетический барьер для рекомбинации пар вследствие перепада электростатической энергии ΔU на длине a . Максимально возможную при данной разности $E_{HOMO}^{don} - E_{LUMO}^{acc}$ поверхностную плотность ГП можно оценить из условий полной компенсации барьера $\Delta U = \Delta E$. Принято, что молекулы обоих материалов образуют квадратную ре-

шетку с постоянной $b \geq a$ и все молекулы способны к образованию ГП. Однако даже при таких упрощающих предположениях вычисления затруднены случайными и быстропеременными флуктуациями энергии в силу флуктуаций в расположении ГП, „вакансий“ (пар нейтральных молекул), образовавшихся вследствие рекомбинации части ГП, и неспаренных зарядов (обоих знаков), относительные концентрации которых n_{\pm} , n_0 и n соответственно. Очевидно, $n + n_0 + n_{\pm} = 1$. Поскольку энергетический барьер ΔE полностью компенсирован, кинетика как образования, так и рекомбинации ГП определяется одной характерной частотой ω :

$$n_{\pm} \leftrightarrow n_0. \quad (1)$$

Неспаренные заряды могут возникать в результате взаимодействия ГП и соседней вакансии, которая, будучи „дыркой“ в решетке диполей, притягивает к себе более подвижный заряд пары

$$n_0 + n_{\pm} \leftrightarrow n. \quad (2)$$

Прямой процесс с частотой ν , видимо, является кооперативным. Сдвиг электрона, например, направо (см. вставку на рис. 2) стимулирует встречный прыжок дырки: $n_0 + 2n_{\pm} \rightarrow n + n_{\pm}$. Обратный процесс с характерной частотой ν_0 происходит при встрече двух зарядов противоположного знака.

Процессы (1) и (2) определяют кинетику „возбуждений“ (вакансий и неспаренных зарядов) в решетке диполей. Проведенный анализ показывает, что относительные концентрации зависят только от одного параметра $r = \nu/\nu_0 \leq 1$, который является вероятностью образования неспаренных зарядов при диссоциации ГП:

$$n_0 = n_{\pm} = 1/(2 + \sqrt{r}), \quad n = \sqrt{r}/(2 + \sqrt{r}). \quad (3)$$

Величина r при заданном относительном расстоянии между ГП b/a определена численным моделированием Монте-Карло. Случайным образом по узлам квадратной решетки размещались в равных концентрациях 1/2 вакансии и ГП в квадрате протяженностью $m \geq 20$ узлов в любую сторону от данной ГП. Потенциал дальних ГП учитывался в приближении точечных диполей, образующих квадратную решетку со стороной $b_{eff} = \sqrt{2}b$. Пара считается нестабильной, если минимум потенциальной энергии на расстоянии b в направлении хотя бы одного

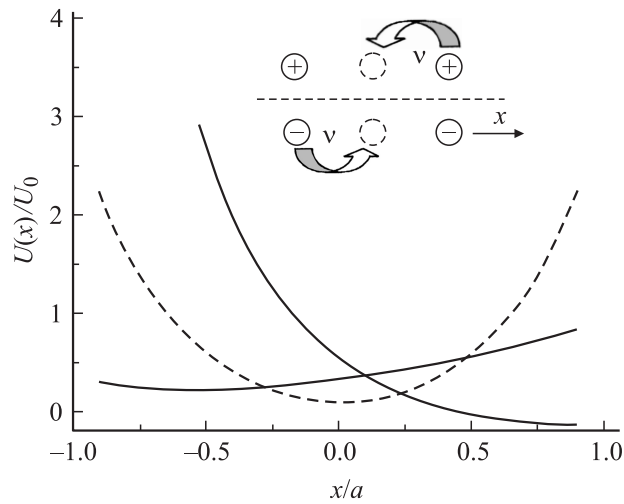


Рис. 2. Координатные зависимости потенциальной энергии электрона в правильной решетке диполей (штриховая линия) и в двух случаях случайного расположения „вакансий“ (сплошные кривые). Вставка показывает схему диссоциации геминальных пар с образованием неспаренных зарядов.

из соседних узлов отсутствует или хотя бы в одном из направлений минимум смещен из точки 0 более чем на $b/2$, имея в виду динамический характер взаимодействия и возможность кооперативных процессов. На рис. 2 штриховой линией показана потенциальная энергия электрона, находящегося в квадратной решетке диполей с постоянной b (без вакансий) как функция координаты x (штриховая линия), и для сравнения — два типичных профиля потенциальной энергии при случайном расположении вакансий, отвечающих принятому критерию диссоциации ГП. Далее, согласно тому же критерию, рассчитывалась вероятность диссоциации ГП φ_{MC} при наличии неспаренных зарядов, концентрация которых n определяется уравнением (3) для найденной величины r .

Результаты вычислений для величин r и φ_{MC} приведены в таблице. Концентрация неспаренных зарядов $n(r)$ резко убывает с ростом отношения b/a , обращаясь практически в ноль при $b/a = 1.3$. Однако добавочным механизмом диссоциации ГП может выступать инжекция из электродов. Действительно, инжектированный неспаренный электрон

Зависимость вероятностей диссоциации пары с учетом и без учета влияния неспаренных зарядов r и φ_{MC} , концентраций нестабильных пар и неспаренных зарядов $\varphi_{MC}n_{\pm}$ и n от относительного расстояния между парами b/a

b/a	r	φ_{MC}	$\varphi_{MC}n_{\pm}$	n
1.0	0.20	0.60(0.67)	0.25	0.18 (0.333)
1.1	0.11	0.37	0.16	0.14
1.2	0.014	0.19	0.09	0.06
1.3	<0.001	(0.55)	(0.18)	(0.333)
1.5		(0.49)	(0.16)	(0.333)
1.7		(0.38)	(0.13)	(0.333)

вызовет (при достаточно малом значении b/a) цепочку перескоков дырок, которая при наличии электрического поля приведет к проникновению неспаренных носителей заряда в области, удаленные от электродов. По этой причине в таблице (в скобках) также приведены результаты для „оптимистического“ предположения $r = 1$. В этом предельном случае уравнения (3) дают $n_0 = n_{\pm} = n = 1/3$. Относительную концентрацию зарядов („свободных“), участвующих в проводимости, можно оценить либо как $n(r)$, либо как $\varphi_{MC}n_{\pm}$, т. е. как концентрацию нестабильных ГП. Данные величины хорошо совпадают при $b/a < 1.3$. Если $b/a > 1.5$, то при $r = 1$ отношение $n/\varphi_{MC}n_{\pm} > 2$, т. е. вероятность перескока носителя заряда из ГП к соседнему неспаренному заряду становится малой. Поэтому число „открытых связей“ для такого заряда не превышает 2, и критерий протекания для двумерной квадратной решетки не выполнен [12], поэтому описанный выше механизм электропроводности невозможен. В обратном случае подвижность носителей заряда определяется электронной частотой ν_0 и вероятностью того, что заряд является „свободным“ (n): $\mu = (e/kT)\nu_0nb^2$, где T — температура, k — постоянная Больцмана. Для поверхностной (двумерной) проводимости $\sigma_{2D} = e\mu b^{-2}$ получено:

$$\sigma_{2D} = (e^2/kT)n\nu_0. \quad (4)$$

Данная величина превышает минимальную металлическую двумерную проводимость $\sigma_{\min} \cong e^2/h \approx 0.4 \cdot 10^{-4} \text{ S}$ [13] при условии $h\nu_0 > kT/n$. Полагая $\nu_0 = 10^{14} \text{ s}^{-1}$ и $n \approx 0.2$ при $b/a < 1.5$, для комнатной тем-

пературы получено $\sigma_{2D} \approx 10^{-4} \text{ S}$, что превышает σ_{\min} и соответствует объемной проводимости $\sigma_{3D} \cong \sigma_{2D}/a \cong 10^5 \text{ S/cm}$ при $a \cong 1 \text{ nm}$. Для подвижности получено $\mu \approx 2 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$. Близкие величины подвижности ($\geq 1 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$) и проводимости ($\leq 10^{-3} \text{ S}$) были получены экспериментально в работе [4]. В случае $\nu_0 > 10^{14} \text{ s}^{-1}$ проводимость может принимать много большие значения, сравнимые с проводимостью хорошего металла [5].

Таким образом, вблизи границы раздела двух органических материалов (или органического материала с металлом) при достаточно высокой плотности пар образуется высокая ($\sim 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) поверхностная плотность носителей заряда, для которых электропроводность определяется электронной частотой ν_0 , много большей характерных фоновых частот вследствие сильного взаимодействия между зарядами соседних пар. Так возникает электропроводность с температурной зависимостью металлического типа, величина которой согласуется с данными недавних экспериментов [4,5] и превышает как минимальную металлическую проводимость, так и объемную проводимость органических полупроводников и диэлектриков, образующих интерфейс.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 07-03-92112, 07-03-92176) и МНТЦ (проект 3718).

Список литературы

- [1] *Friend R.H., Gymer R.W., Holmes A.B. et al. // Nature. 1999. V. 397. P. 121.*
- [2] *Shimotani H., Diguat G., Iwasa Y. // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. P. 022104.*
- [3] *Fratini S., Xie H., Hulea I.N. et al. // New J. Phys. 2008. V. 10. P. 033031.*
- [4] *Alves H., Molinari A.S., Xie H., Morpurgo A.F. // Nature Mater. 2008. V. 7. P. 574–580.*
- [5] *Иванов В.Ф., Грибкова О.Л., Ванников А.В. // Электрохимия. 2006. Т. 42. С. 304–309.*
- [6] *Lindell L., Unge M., Osikowich W. et al. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. P. 163302.*
- [7] *Shein L.B., LaHa M., Novotny D. // Phys. Lett. A. 1992. V. 167. P. 79–83.*
- [8] *Arkhipov V.I., Emelianova E.V., Heremans P., Bäessler H. // Phys. rev. B. 2005. V. 72. P. 235202.*
- [9] *Nikitenko V.R., Tameev A.R., Vannikov A.V., Lachinov A.N., Bäessler H. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. P. 153307.*
- [10] *Bäessler H. // Phys. Status Solidi. B. 1993. V. 75. P. 15.*

- [11] *Novikov S.V., Malliaras G.G. // Nonlinear Optics. Quantum Optics. 2007. V. 37. P. 239–247.*
- [12] *Шкловский Б.И., Эфрос А.М. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979.*
- [13] *Mott N., Davis Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982. Т. 1. (Mott N.F., Davis E.A. Electron Processes in Non-Crystalline Materials. Oxford: Clarendon Press, 1979.)*