

# Инжекция дырок в органические молекулярные твердые тела

© Н.С. Аверкиев, В.А. Закревский, И.В. Рожанский, Н.Т. Сударь\*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
Санкт-Петербург, Россия

\* Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: averkiev@les.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 2 сентября 2008 г.)

Предложена модель для описания инжекции носителей (дырок) из металла в органические молекулярные твердые тела. Показано, что полный инжекционный ток ограничен процессом туннелирования между уровнями молекулы и состояниями в металле. Детально исследована роль фононов при туннельном переходе и оценен вклад от таких переходов в полный инжекционный ток в широком интервале температур.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 06-02-17066), научных программ РАН и гранта Правительства Санкт-Петербурга для молодых ученых.

PACS: 72.80.Lc, 72.20.Jv, 73.61.Ph

## 1. Введение

В настоящее время органические соединения рассматриваются как перспективные материалы для микро- и оптоэлектроники. На их основе разработаны и используются светодиоды и полевые транзисторы. Вследствие значительной величины энергетической щели (3 eV и более) концентрация собственных носителей в таких материалах невысока, так что в слабых электрических полях они являются диэлектриками. Носители зарядов инжектируются из электродов под действием электрического поля. Интенсивность инжекции определяется барьером, формирующимся на границе металл–диэлектрик.

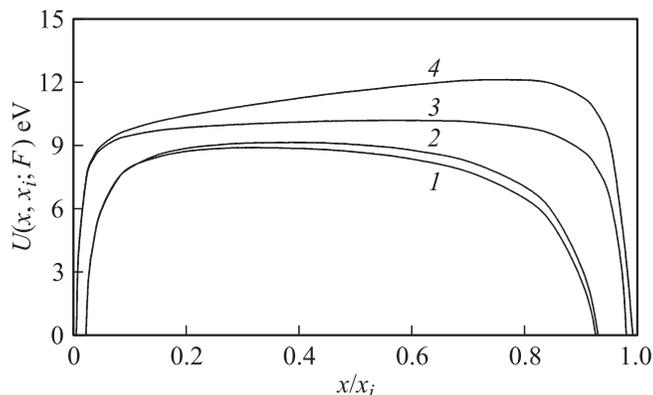
Для описания инжекционных (электронных и дырочных) токов ( $j_i$ ) из металла в соответствующие зоны неорганических диэлектриков или полупроводников обычно используют уравнения, подобные уравнениям для токов полевой и термоионной эмиссии из металла в вакуум [1]. Вместе с тем такие уравнения без достаточных оснований часто используются и для описания инжекции носителей заряда (как электронов, так и дырок) в органические молекулярные твердые тела (ОМТТ) [2–5], для которых из-за слабости межмолекулярного взаимодействия неприменимы представления зонной теории твердого тела, а проводимость носит прыжковый характер. Поэтому в последние годы все большее внимание [6–11] уделяется рассмотрению вопроса о туннелировании носителей заряда из металла на локальные состояния в органических материалах, для которых характерна высокая концентрация таких состояний с гауссовым распределением по энергии.

Полученные при рассмотрении инжекции электронов результаты обычно применяют и для описания инжекции дырок (см., например, [10]), что представляется не вполне обоснованным, поскольку форма и высота барьеров при инжекции электронов и дырок различны.

Особенности инжекции дырок в ОМТТ впервые обсуждались в [12]. В этой работе инжекция дырок рассматривалась как следствие ионизации молекул, находящихся вблизи поверхности металлического анода, за счет туннельного перехода электрона с верхней заполненной молекулярной орбитали (уровня НОМО) за свободный электронный уровень в металле. При этом предполагалось, что потенциальный барьер на интерфейсе металл–ОМТТ преодолевается электроном одним прыжком. В отсутствие поля барьер формируется за счет кулоновского взаимодействия электрона с дыркой и зеркальными изображениями электрона и дырки в металле. Увеличение прозрачности барьера около металлической поверхности, обусловленное действием сил изображения, приводит к тому, что вероятность ионизации органических молекул вблизи металлической поверхности может быть значительной, в то время как в объеме полимера при том же значении напряженности поля она пренебрежимо мала. Форма барьера в электрическом поле напряженностью  $F$  в этом случае определяется выражением [13]

$$U(x, x_i, F) = E_F + \varphi + exF - \frac{e^2}{16\pi\epsilon\epsilon_0 x} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0(x_i - x)} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0(x_i + x)}, \quad (1)$$

где  $x_i$  — расстояние от анода,  $E_F$  — энергия Ферми электрода,  $\varphi$  — работа выхода электрода. В соотношении (1) первые два слагаемых определяют высоту барьера на интерфейсе в отсутствие поля, третье учитывает влияние электрического поля на энергию заряда на расстоянии  $x$  от анода, четвертое — взаимодействие электрона с собственным изображением, пятое — энергию взаимодействия иона с электроном, шестое — взаимодействие электрона с изображением иона. При  $x = 0$  и  $x = x_i$  это выражение обращается в  $-\infty$ , поэтому следует считать, что электрон с энергией  $E$  падает на барьер не в точках



**Рис. 1.** Форма потенциального барьера, контролирующего инжекцию дырок из металла в ОМТТ.  $F = 500$  (1, 3) и  $2000$  MV/cm (2, 4).  $x_i = 0.6$  nm (1, 2) и  $2$  nm (3, 4).

$x = 0$  и  $x = x_i$ , а в точках  $x_1$  и  $x_2$ , являющихся корнями уравнения  $E - U(x, x_i, F) = 0$ . Очевидно, что ширина барьера в этом случае равна  $(x_2 - x_1)$ . На рис. 1 изображена форма потенциального барьера, рассчитанная на основании соотношения (1) для  $E_F = 5$  eV,  $\varphi = 5$  eV и  $\varepsilon = 3$ , при различных значениях напряженности поля и расстояния от анода. Видно, что в рассматриваемом случае при всех значениях  $F$  и  $x_i$  барьер по форме существенно отличается от барьера, который рассматривается при анализе процессов электронной эмиссии.

Авторами [12] было показано, что в сильных электрических полях (высокие напряженности поля могут достигаться, например, вблизи микровыступов на аноде) вблизи от анода возможно возникновение области, в которой происходит интенсивная ионизация молекул. К сожалению, зависимости  $j_i(F)$  в этой работе не было получено. К тому же в [12] не учитывалось распределение локальных состояний в ОМТТ по энергии.

В работе [14] рассмотрена квантово-механическая задача о переходе электронов с локальных состояний в полимере в непрерывный спектр в полупроводнике или в металле. Автор рассчитал вероятность такого перехода, предполагая, что локальные состояния в полимере являются моноэнергетическими. При этом принималось, что уровень НОМО макромолекул в полимере в отсутствие электрического поля расположен вблизи уровня Ферми электрода. В этой области энергий в металле всегда имеются свободные состояния, на которые возможно изоэнергетическое туннелирование электронов с молекулярных орбиталей ОМТТ (отметим, что такая ситуация не характерна для ОМТТ, в которых потенциал ионизации макромолекул превышает 6 eV, в частности, для большинства полимерных диэлектриков). С учетом этого допущения автором [14] было получено аналитическое выражение для плотности дырочного инжекционного тока. Оно отличается от известного уравнения Фауллера–Нордгейма с треугольным барьером предэкспоненциальным множителем, однако приблизительно линейный характер зависимости  $\log[j_{in_j}(F)F^{-2}]$  от  $F^{-1}$

(в координатах Фаулера–Нордгейма) сохраняется и в этом случае.

Целью настоящей работы являлось рассмотрение перехода электронов с уровней НОМО молекул органических материалов в металл (т.е. процесса инжекции дырок) при условии, что данные уровни в отсутствие электрического поля располагаются существенно ниже уровня Ферми в металле. При этом предполагалось, используя изложенные в [12] представления об ионизационном механизме образования дырок в ОМТТ и рассматривая уровни НОМО как локальные состояния с гауссовым распределением по энергии, получить выражения для расчета полевой и температурной зависимостей плотности инжекционного тока в условиях воздействия сильного электрического поля. Отметим в связи с последним, что в современных приборах, например в тонкопленочных органических светодиодах, средняя напряженность действующих электрических полей близка к  $10^6$  V/cm. Локальная напряженность из-за неоднородности электродов может в несколько раз превышать эту величину. Рассмотрение области сильных полей важно также для решения проблемы электрической прочности органических материалов [15].

## 2. Теоретическая модель

Расчет туннельного инжекционного тока проводился в рамках теории Бардина [16]. Согласно этому подходу, полный гамильтониан туннельно-связанной системы разбивается на сумму гамильтонианов левой и правой подсистем  $H = H_L + H_R$ , причем каждый из них соответствует „невозмущенному“ случаю, когда противоположная подсистема отсутствует, т.е. туннельный барьер имеет бесконечную толщину. Собственным состояниям  $|L\rangle$ ,  $|R\rangle$  невозмущенных гамильтонианов  $H_L$ ,  $H_R$  отвечают значения энергии  $E_L$ ,  $E_R$  и волновые функции  $\Psi_L$ ,  $\Psi_R$ . В рамках этого подхода туннельный переход формально описывается как некоторое возмущение, имеющее туннельный матричный элемент  $T$ . Вероятность туннельных переходов определяется согласно золотому правилу Ферми:  $w = \frac{2\pi}{\hbar} |T|^2 \delta(E_L - E_R)$ . Туннельный матричный элемент  $T$  может быть выражен через волновые функции невозмущенных состояний следующим образом:

$$T = -\frac{\hbar}{2m} \int_{\Omega} (\psi_R^* \nabla \psi_L - \psi_L \nabla \psi_R^*) \mathbf{d}\Omega, \quad (2)$$

где интегрирование проводится по поверхности  $\Omega$ , разделяющей туннельные подсистемы и расположенной где-нибудь внутри барьера,  $\mathbf{d}\Omega$  — вектор, ориентированный по нормали к этой поверхности. Рассмотрим переход с локализованного состояния молекулы органического материала, описываемого волновой функцией  $\psi_R(\mathbf{r})$  и энергией  $E_R$ , в делокализованное состояние в металле с волновой функцией  $\psi_L(\mathbf{r})$  и энергией  $E_L$ . Волновую

функцию локализованного состояния в органическом материале будем полагать сферически-симметричной, а зависимость высоты туннельного барьера от координаты учитывать в квазиклассическом приближении

$$\psi_L(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{c_1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, & x < x_1, \\ \frac{c_1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}_{\parallel}\rho} e^{-\int_{x_1}^x k_x dx}, & x > x_1, \end{cases} \quad (3)$$

где  $\kappa_x(x) = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{U(x) - E}$ ,  $U(x, F, x_i)$  — профиль барьера (1),  $E = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m}$ ,  $\hbar$  — постоянная Планка,  $m$  — масса свободного электрона,  $\mathbf{k}$  — волновой вектор электрона в металле,  $\mathbf{k}_{\parallel}$  — проекция волнового вектора на плоскость барьера,  $k_x$  — его проекция на ось  $x$ , направленную перпендикулярно барьеру,  $\rho$  — проекция радиус-вектора электрона на плоскость барьера,  $V$  — объем металлического электрода,  $c_1$  — нормировочная константа порядка единицы. Волновую функцию локализованного состояния возьмем в виде

$$\psi_R(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi r_0^3}} e^{-\frac{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_0|}{r_0}}, \quad (4)$$

где  $\mathbf{r}$  радиус-вектор центра локализованного состояния,  $r_0$  — его боровский радиус. При этом энергия этого состояния, отсчитанная от уровня вакуума,

$$E_0 = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r_0}. \quad (5)$$

В качестве поверхности  $\Omega$  удобно выбрать плоскость  $yz$ , расположенную вблизи центра локализованного состояния. Тогда после несложных преобразований получим следующее выражение для матричного элемента:

$$T = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{c_1}{\sqrt{V}} e^{-\kappa_{\text{eff}}(x_2-x_1)} \frac{\kappa_{\text{eff}}\sqrt{r_0}}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{1+r_0^2 k_{\parallel}^2}, \quad (6)$$

$$\text{где } \kappa_{\text{eff}} = \frac{1}{(x_2-x_1)} \int_{x_1}^{x_2} \kappa dx.$$

Для дальнейшего удобно энергию  $E$  отсчитывать от дна зоны проводимости металла; тогда с учетом (5) можно получить

$$T = \frac{ec_1\hbar^2\kappa_{\text{eff}}e^{-\kappa_{\text{eff}}(x_2-x_1)}}{2m\sqrt{\pi}\sqrt{V}} \left(1 + \frac{2me^4}{(4\pi\hbar\epsilon\epsilon_0)^2(E_m - E)}\right)^{-1}, \quad (7)$$

где  $E_m$  — уровень вакуума по отношению ко дну зоны проводимости металла;  $E_m = ex_i F + E_F + \phi$ . Для вычисления полного инжекционного тока необходимо

провести суммирование по всем состояниям металла и полимера с учетом степени их заполнения

$$I = e \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{L,R} |T|^2 \delta(E_L - E_R). \quad (8)$$

С учетом изложенного выше уравнение для плотности инжекционного тока прямых туннельных переходов можно записать в виде

$$J = e \frac{2\pi}{\hbar} V \times \int_0^{\infty} dE \int_a^{\infty} dx T(x)^2 Z(E) g(x, E) (1 - f(E)) f_{\text{loc}}(x, E), \quad (9)$$

где  $Z(E)$  — плотность состояний в металле,  $f(E)$  — функция Ферми в металле,  $f_{\text{loc}}(x, E)$  — функция заполнения локальных состояний в органическом материале,  $g(x, E)$  — энергетическая плотность локальных состояний в органическом материале,  $a$  — минимальная длина туннельного перехода, по порядку величины составляющая несколько  $r_0$ .

Отметим, что рассматриваемая нами ситуация отвечает случаю, когда энергетические уровни состояний в полимере лежат существенно ниже уровня Ферми металла. При этом рассмотренные выше прямые туннельные переходы могут быть значительно подавлены за счет множителя  $(1 - f(E))$  в (9); иными словами, в металле может быть недостаточно свободных состояний для изоэнергетического туннелирования электронов из полимера. Важно поэтому оценить вклад неизоэнергетических процессов туннелирования главным образом с участием фононов. Приведем такую оценку на примере одного процесса с участием акустических фононов в металле. Постановка задачи сводится к расчету скорости перехода электрона из локализованного состояния в органическом материале на делокализованное состояние в металле с учетом поглощения акустического фонона в металле. Такой расчет по теории возмущений с учетом туннельного члена и электрон-фононного взаимодействия содержит определенные технические трудности, связанные с тем, что туннельные переходы в модели гамильтониана Бардина имеют место между состояниями с одной энергией и не являются настоящими квантово-механическими переходами, рассматриваемыми теорией возмущений, зависящих от времени. Это приводит к появлению сингулярных энергетических знаменателей во втором порядке теории возмущений. Для расчета скорости туннельных переходов с участием фонона мы применили другой подход. В этом подходе роль туннелирования сводится к инверсионному расщеплению собственных уровней системы металл–органическое соединение на величину  $T$ . Последующий расчет скорости электронных переходов под действием фононов производится по теории возмущений первого порядка.

Здесь мы не описываем подробности этих вычислений, приведем лишь конечную формулу для плотности туннельного тока

$$J = V \frac{\pi^2 e \Xi^2 m^2}{s \rho \hbar^4} \int_0^\infty dE \int_a^\infty dx T(x)^2 Z(E) g(x, E) \times \frac{1}{e^{\frac{2\sqrt{2mEs}}{kT}} - 1} \left(1 - f(E + 2\sqrt{2mEs})\right) f_{\text{loc}}(x, E), \quad (10)$$

где  $\Xi$  — константа деформационного потенциала, определяющая эффективность взаимодействия акустических фононов с электронами,  $s$  — скорость звука в металле,  $\rho$  — плотность металла.

Отметим, что  $\int_0^\infty g(x, R)[1 - f_{\text{loc}}(x, E)]dE$  соответствует полной концентрации дырок на расстоянии  $x$  от анода и, следовательно, определяет условия протекания тока в диэлектрике. В дальнейшем будет рассматриваться частный случай соотношений (9), (10), соответствующий условию, при котором ток, протекающий через диэлектрик, контролируется только электродным процессом, т.е. появляющиеся в ОМТТ дырки мгновенно достигают катода и нейтрализуются на нем; в этом случае можно принять  $f_{\text{loc}}(x, E) = 1$ .

### 3. Результаты расчетов и их обсуждение

Вычисление плотности инжекционного тока по (9) и (10) проводилось путем численного интегрирования с использованием программ математической библиотеки IMSL [17]. При вычислении матричного элемента туннелирования в соотношении (7) принималось  $c_1 = 1$ . Во всех случаях полагалось  $\varepsilon = 3$ ,  $E_F = 5$  eV и  $\varphi = 5$  eV. Спектр локальных состояний (уровней НОМО) в молекулярном теле предполагался гауссовым, т.е.

$$g(E, x_i) = \frac{N_{\text{loc}}}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left\{-\frac{[ex_i F + E_F + \varphi - eI_C - E]^2}{2\sigma^2}\right\}, \quad (11)$$

где  $\sigma$  — дисперсия распределения,  $N_{\text{loc}}$  — концентрация локальных состояний,  $I_C$  — энергия ионизации молекул ОМТТ. Расчеты проводились при  $N_{\text{loc}} = 1 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  и  $\sigma = 0.1$  eV.

На рис. 2 представлены зависимости плотности инжекционного тока, рассчитанные для  $I_C = 6$  eV и  $a = 0.6$  nm для различных температур. Сплошные линии на этом рисунке соответствуют току, рассчитанному по формуле (9), учитывающей только прямые изоэнергетические переходы электронов с уровней НОМО в металл, а пунктирные линии — току, рассчитанному по формуле (10), учитывающей только не прямые переходы, обусловленные поглощением фононов. Видно, что при температуре от 0 до 400 К во всем диапазоне изменения

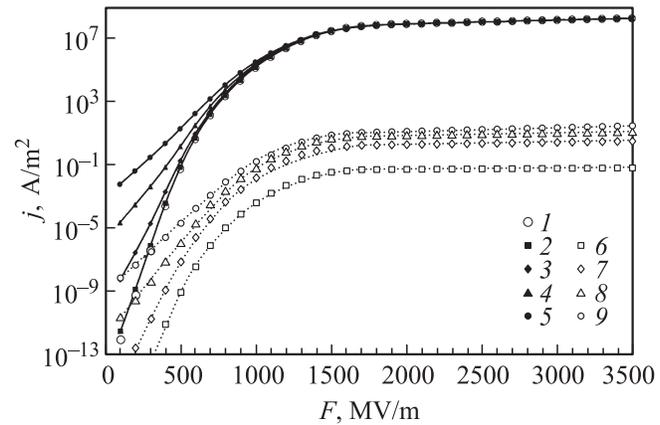


Рис. 2. Зависимость плотности тока от напряженности электрического поля при различных температурах для прямых переходов (сплошные линии) и для переходов с поглощением фонона (пунктирные линии).  $T = 0$  (1), 100 (2, 6), 200 (3, 7), 300 (4, 8) и 400 К (5, 9).

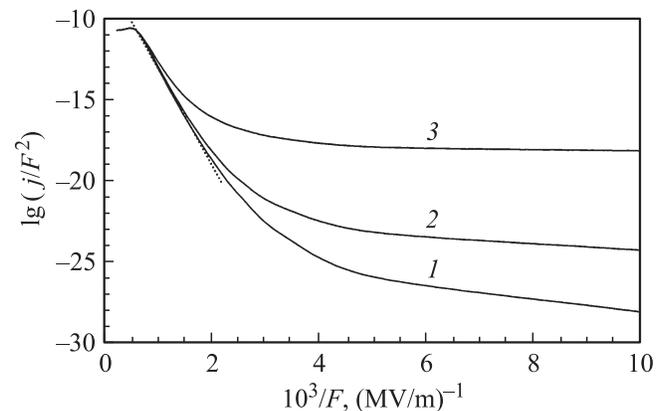


Рис. 3. Зависимость плотности тока от напряженности электрического поля (в координатах Фаулера–Нордгейма) для прямых переходов при различных температурах.  $T = 0$  (1), 200 (2) и 400 К (3).

напряженности электрического поля ток, возникающий за счет прямых переходов электронов в металл, существенно превышает ток не прямых переходов. Следовательно, при рассмотрении процессов инжекции дырок из металлических электродов в ОМТТ для расчета плотности тока можно использовать только соотношение (9) и не учитывать не прямые переходы.

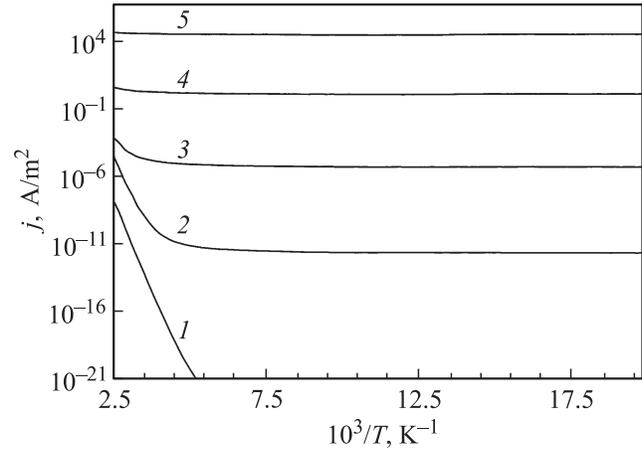
На рассматриваемых зависимостях  $j(F)$  можно выделить две характерные области. При относительно невысоких напряженностях поля, когда  $F \leq 1500$  MV/m, наблюдается быстрое возрастание плотности тока при увеличении напряженности электрического поля, причем температура оказывает существенное влияние на его величину. По мере увеличения напряженности поля скорость возрастания  $j$  уменьшается, и в очень сильном электрическом поле плотность тока слабо зависит от напряженности и практически перестает зависеть от температуры.

На рис. 3 зависимости  $j(F)$ , рассчитанные для прямых изоэнергетических переходов при  $I_c = 6 \text{ eV}$ ,  $a = 0.6 \text{ nm}$  и температурах 0, 200 и 400 К (кривые 1–3), изображены в координатах Фаулера–Нордгейма. Видно, что существует область изменения  $F$  (в сильных электрических полях), в которой зависимость  $\lg[j_{inj}(F)F^{-2}]$  от  $F^{-1}$  близка к линейной. Отметим, что ее протяженность возрастает при уменьшении температуры. Таким образом, для описания вольт-амперной характеристики анода, инжектирующего в ОМГТ дырки, в сильном электрическом поле действительно может быть использовано уравнение типа Фаулера–Нордгейма.

Естественно предположить, что сложный характер зависимости  $j(F)$  обусловлен изменением условий туннелирования электронов с уровней НОМО в металл при возрастании напряженности электрического поля и температуры.

При температуре абсолютного нуля, когда все состояния в металле с энергией  $E < E_F$  заняты электронами, возможны прямые туннельные переходы электронов в металл только с тех уровней НОМО, энергия которых  $E_{НОМО} \geq E_F$ . В соответствии с рассматриваемой моделью молекулы ОМГТ располагаются от металлической поверхности на расстоянии  $x \geq a$ . Для  $x = a$  при используемых в данных расчетах значениях  $E_F$ ,  $\phi$  и  $I_c$  максимум плотности состояний  $g(E, x)$  будет находиться примерно на 1 eV ниже  $E_F$ . Поэтому на таком расстоянии от анода концентрация состояний с энергией, большей  $E_F$ , будет весьма незначительна. Она резко возрастает лишь для молекул, находящихся от анода на расстоянии большем, чем  $x_0 \approx (I_c - \sigma - \phi)/eF$ . При  $F = 100 \text{ MV/m}$   $x_0 \approx 10 \text{ nm}$ . Очевидно, что туннелирование электронов с таких расстояний в металл маловероятно. При увеличении напряженности электрического поля, с одной стороны, происходит смещение (по шкале энергий) максимума плотности состояний  $g(E, x)$  в направлении уровня Ферми, что приводит к резкому увеличению концентрации состояний с  $E_{НОМО} \geq E_F$  в близлежащей к аноду области ОМГТ. С другой стороны, уменьшение  $x_0$  обуславливает увеличение прозрачности барьера при туннелировании электронов с молекул, расположенных от анода на расстоянии  $x_0$ , что приведет к существенному возрастанию вероятности их туннелирования.

По мере увеличения напряженности поля все большее число электронов будет способно перейти с уровней НОМО молекул в металл. Напряженность электрического поля, при которой пик гауссова распределения при  $x = a$  будет располагаться выше уровня Ферми в металле, можно, по-видимому, рассматривать как граничную напряженность поля, разделяющую первую и вторую область зависимости  $j(F)$ . В рассматриваемом случае она будет составлять  $\sim 1800 \text{ MV/m}$ . При дальнейшем увеличении напряженности поля увеличение плотности тока будет связано с незначительным увеличением концентрации локальных состояний с энергией  $E_{НОМО} \geq E_F$

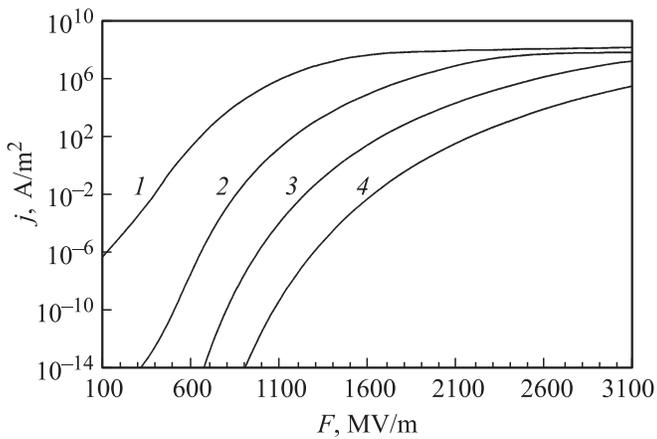


**Рис. 4.** Зависимость плотности инжекционного тока от обратной температуры при различных значениях напряженности электрического поля.  $F = 200$  (1),  $500$  (2),  $700$  (3),  $1000$  (4) и  $1500 \text{ MV/m}$  (5).

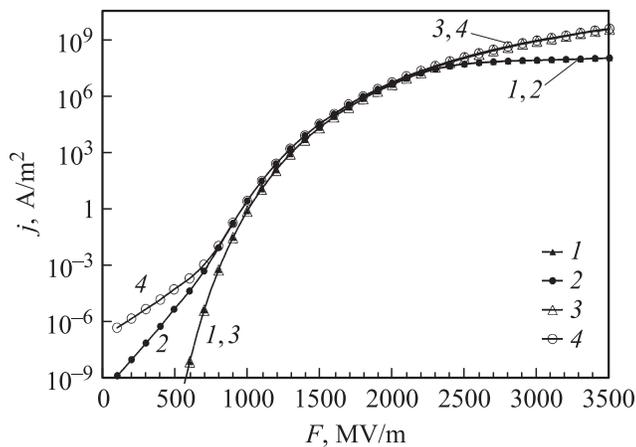
(за счет состояний на „хвосте“ распределения) и возрастанием плотности электронных состояний в металле в соответствии с (11), что, согласно (9), приводит к увеличению  $j$ .

При отличной от нуля температуре в металле появляются не занятые электронами состояния с энергией  $E < E_F$ , на которые могут туннелировать электроны. Следовательно, на расстоянии от анода  $x_i < x_0$  появляется некоторое число электронов, способных туннелировать в него с молекул, уровень НОМО которых расположен ниже уровня Ферми в металле. Количество таких электронов зависит от температуры, чем и объясняется ее влияние на плотность инжекционного тока на первом участке рассматриваемой зависимости. Отметим, что в этом случае ширина барьера туннелирования не зависит от напряженности электрического поля, поскольку количество электронов, способных перейти в анод, не определяется местоположением  $x_0$ . Действительно, при возрастании температуры будут способны туннелировать в анод электроны с более близко расположенных к нему молекул, что приведет к резкому возрастанию вероятности туннельных переходов.

При напряженности поля, превышающей граничную напряженность поля (когда значения  $F$  соответствуют второй области на зависимости  $j(F)$ ), уровни НОМО практически всех молекул при любой температуре будут располагаться выше уровня Ферми в металле, поэтому температура перестает влиять на величину плотности инжекционного тока. На рис. 4 представлены зависимости плотности инжекционного тока от обратной температуры при различных значениях напряженности электрического поля. Расчеты выполнены при  $I_c = 6.5 \text{ eV}$ . Видно, что при напряженности поля  $F \leq 700 \text{ MV/m}$  (кривые 1–3 данного рисунка) на зависимостях  $j(1/T)$  можно выделить две области: область низкой температуры, при которой она слабо влияет на плотность



**Рис. 5.** Зависимость плотности инжекционного тока от напряженности электрического поля при различных значениях потенциала ионизации молекул.  $I_c = 6.0$  (1), 6.5 (2), 7.0 (3) и 7.5 (4).



**Рис. 6.** Зависимость плотности инжекционного тока от напряженности электрического поля при различных значениях температуры и минимальной длины туннельного перехода.  $T = 100$  (1, 3) и 400 К (2, 4).  $a = 0.6$  (1, 2) и 0.3 нм (3, 4).

инжекционного тока (зависимость  $j(1/T)$  практически горизонтальна), и область относительно высокой температуры, когда зависимость  $j(1/T)$  близка к линейной.

При невысоких напряженностях электрического поля максимум функции  $g(E, x)$  расположен существенно ниже  $E_F$  (при  $F = 200$  MV/m и  $I_c = 6.5$  eV уровни НОМО большинства близлежащих к аноду молекул будут находиться на  $\sim 1.5$  eV ниже уровня Ферми), поэтому появление в металле свободных состояний — в основном с энергией  $E \approx E_F - kT$  — не приведет к заметному увеличению частоты переходов. Однако при дальнейшем увеличении температуры этот эффект будет иметь определяющее значение, о чем свидетельствует близкий к линейному характеру зависимости  $j(1/T)$ . Отметим, что при  $F = 200$  MV/m влияние температуры начинает сказываться при  $T > 200$  К (кривая 2 на рис. 4). Можно полагать, что при увеличении напряженности

электрического поля все большую роль начинает играть другой механизм, определяющий увеличение плотности инжекционного тока, а именно увеличение числа локальных состояний с энергией  $E_{НОМО} \geq E_F$  молекул, находящихся вблизи от анода, и уменьшение величины  $x_0$ . Это приводит к тому, что с ростом напряженности электрического поля переход к линейной зависимости  $j(1/T)$  будет осуществляться при более высокой температуре. Например, при  $F = 700$  MV/m (кривая 3 на рис. 4) он наблюдается при  $\sim 375$  К. Наконец, в полях  $F > 1000$  MV/m увеличение числа локальных состояний с энергией  $E_{НОМО} \geq E_F$  будет иметь определяющее значение; температура перестает влиять на плотность инжекционного тока (кривые 4 и 5 на рис. 4).

Значение потенциала ионизации молекул  $I_c$  оказывает существенное влияние на плотность инжекционного тока. На рис. 5 представлены зависимости  $j(F)$ , рассчитанные при различных значениях  $I_c$  для  $T = 250$  К. Видно, что при увеличении  $I_c$  происходит существенное уменьшение плотности инжекционного тока, но качественных изменений на рассматриваемых зависимостях не наблюдается.

Одним из параметров, используемых при расчетах плотности инжекционного тока, была величина  $a$ , определенная как минимальная длина туннельного перехода (связанная с размерами молекул). Отметим, что значение  $a$  не только определяло нижний предел интегрирования в соотношениях (9) и (10), но и устанавливало минимальную ширину барьера туннелирования, при которой вероятность перехода электрона с уровня НОМО в металл была наибольшей. Интересно проанализировать ее влияние на характер зависимости  $j(F)$ .

На рис. 6 представлены зависимости  $j(F)$ , рассчитанные при  $I_c = 6.5$  eV для различных значений  $a$  и температур. Видно, что в разных областях изменения  $F$  характер влияния  $a$  на величину  $j$  различен. При относительно слабых полях ( $F < 1000$  MV/m) и  $T = 100$  К уменьшение величины  $a$  с 0.6 до 0.3 нм (кривые 1, 3) не приводит к заметному изменению плотности тока. Для этой температуры оно наблюдается только при  $F < 2500$  MV/m, когда уменьшение  $a$  приводит к увеличению плотности тока, причем оно тем больше, чем выше напряженность поля. Этот результат свидетельствует о том, что при относительно невысоких напряженностях поля и низких температурах доминируют переходы с локальных состояний, для которых  $x_i \geq x_0$  и  $x_0 > a$ . При более высоких температурах, например при  $T = 400$  К (кривые 2, 4), уменьшение  $a$  приводит к увеличению плотности тока при  $F < 1000$  MV/m, что можно рассматривать как указание на то, что основной вклад в инжекционный ток вносят переходы именно с близлежащих (на расстоянии  $a$ ) к аноду молекул. Однако с ростом напряженности поля изменение величины  $a$  перестает влиять на значение  $j$  (при  $1000 \leq F \leq 2400$  MV/m кривые 1–4 практически сливаются в одну). По всей видимости, это связано с тем, что в этой области изменения напряженности поля основной вклад вносят переходы

с молекул, для которых  $x_i \geq x_0$  и  $x_0 > a$ . Наконец, при  $F > 2500$  MV/m уменьшение  $a$  вновь приводит к возрастанию плотности тока, т.е. переходы электронов в металл с близлежащих к аноду молекул вновь начинают доминировать.

#### 4. Заключение

Таким образом, в настоящей работе выполнено теоретическое рассмотрение дырочного инжекционного тока из металла в органические материалы с учетом реальной формы и высоты барьера на интерфейсе металл–ОМТТ. Получены аналитические выражения для туннельного инжекционного тока, описывающие инжекцию дырок из металла в ОМТТ в широких диапазонах температур и напряженностей электрического поля.

Впервые детально рассмотрена роль процессов, протекающих с поглощением фононов. Показано, что инжекционный ток определяется преимущественно прямыми переходами электронов с уровней НОМО молекул на свободные состояния в металле. Вклад в инжекционный ток переходов, обусловленных поглощением фононов, пренебрежимо мал.

#### Список литературы

- [1] А. Чайнов. УФН **75**, 169 (1961).
- [2] P. Yan, Y. Zhou, N. Yoshimura. Jpn. J. Appl. Phys. **39**, 3492 (2000).
- [3] D. Liu, K.C. Kao. J. Appl. Phys. **69**, 2489 (1991).
- [4] N.R. Tu, K.C. Kao. J. Appl. Phys. **85**, 7267 (1999).
- [5] C. Ganzorig, M. Sakomura, K. Ueda, M. Fujihira. Appl. Phys. Lett. **89**, 263 501 (2006).
- [6] M.A. Abkowitz, H.A. Mizes, J.S. Facci. Appl. Phys. Lett. **66**, 1288 (1995).
- [7] H. Bässler. Phys. Status Solidi B **175**, 15 (1993).
- [8] U. Wolf, V.I. Arkhipov, H. Bässler. Phys. Rev. B **59**, 7507 (1999).
- [9] V.I. Arkhipov, U. Wolf, H. Bässler. Phys. Rev. B **59**, 7514 (1999).
- [10] V.I. Arkhipov, E.V. Emelianova, Y.H. Tak, H. Bässler. J. Appl. Phys. **84**, 848 (1998).
- [11] V.I. Arkhipov, H. von Seggern, E.V. Emelianova. Appl. Phys. Lett. **83**, 5074 (2003).
- [12] В.А. Закревский, Н.Т. Сударь. ФТТ **34**, 3228 (1992).
- [13] А.Л. Суворов, В.В. Требуховский. УФН **107**, 657 (1972).
- [14] T. Quisse. Eur. Phys. J. Ser. B **22**, 415 (2001).
- [15] В.А. Закревский, Н.Т. Сударь. ФТТ **47**, 931 (2005).
- [16] J. Bardeen. Phys. Rev. Lett. **6**, 57 (1961).
- [17] О.В. Бартенев. Фортран для профессионалов. Математическая библиотека IMSL. Диалог-МИФИ, М. (2001). Ч. 3. 386 с.