

# Механизм металлической проводимости вдоль границы раздела органических диэлектриков

© В.Р. Никитенко<sup>†</sup>, А.Р. Тамеев\*, А.В. Ванников\*

Московский инженерно-физический институт  
(Национальный исследовательский ядерный университет),  
115409 Москва, Россия

\* Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук,  
119991 Москва, Россия

(Получена 1 июля 2009 г. Принята к печати 10 июля 2009 г.)

Проведен теоретический анализ прыжковой подвижности носителей заряда (как поверхностной, так и объемной) при наличии электронно-дырочных пар. Предложена физическая модель электропроводности металлического типа вдоль границы раздела (интерфейса) органических материалов, каждый из которых в отдельности является диэлектриком. 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 получены оценки величин поверхностной электропроводности и подвижности носителей заряда.

## 1. Введение

Поверхности, разделяющие слои различных органических материалов, а также органических материалов и металлических электродов (интерфейсы), во многом определяют характеристики полевых транзисторов, светоизлучающих диодов, и других оптико-электронных устройств с применением тонких слоев органических материалов [1,2]. Достижение высокой электропроводности активных слоев необходимо для повышения характеристик данных приборов. Обычно высокая электропроводность достигается за счет химического (электрохимического) легирования [3,4].

В последнее время электропроводность вдоль интерфейсов интенсивно исследуется, главным образом в связи с применением органических материалов в полевых транзисторах [4–6]. Известно, что полевой эффект намного 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 случае наиболее упорядоченных полимеров, таких как поли-3-гексилтиофен (РЗНТ), сообщалось о достижении подвижностей порядка  $1 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  [5,6] и поверхностных плотностей дырок вблизи интерфейса  $(1-5) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  [6] и даже  $10^{15} \text{ см}^{-2}$  [5]. В последнем случае практически была достигнута металлическая проводимость. Сообщалось, что проводимость вдоль интерфейса, разделяющего последовательно нанесенные слои полидифениленфталаида, намного превышает объемную электропроводность данного полимера [7].

В недавних экспериментальных работах показано существование высокой электропроводности металлического типа в органических материалах вдоль интерфейса, разделяющего кристаллы тетрагидрофульвалена (ТТФ)

и тетрацианохинодиметана (TCNQ) [8], каждый из которых является диэлектриком, или слои полианилина и металла [9]. В обоих случаях необычные электронные свойства интерфейса связываются авторами с формированием достаточно плотного двойного слоя зарядов на границе раздела благодаря спонтанному переходу электрона из одного материала в другой. Следует заметить, что металлическая проводимость и ранее была известна в композитном органическом кристалле ТТФ–TCNQ, которая возникает вследствие перехода электрона с наивысшей заполненной молекулярной орбитали (НОМО) ТТФ на низшую незаполненную молекулярную орбиталь (LUMO) TCNQ [10]. Однако в этом случае электропроводность, являясь квазиодномерной (вдоль органических молекул), исчезает при низких температурах в отличие от квазидвумерной проводимости вдоль интерфейса ТТФ–TCNQ [8]. 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) [11]. Существование полного перехода электрона из полимера в металл на границе раздела полимер–металл и полимер–полимер показано в недавних работах [12,13] как экспериментально, так и квантово-химическими расчетами.

Таким образом, на интерфейсе образуются геминальные пары (ГП) электронов и дырок, разделенные расстоянием  $a$  порядка 1 нм (по данным работы [12]  $a = 0.5 \text{ нм}$ ). Заряды в паре локализованы кулоновским взаимодействием. Однако при высокой концентрации пар можно ожидать, что междупарное взаимодействие приведет в какой-то степени к дelokализации электронов (дырок) и обеспечит высокую электропроводность вдоль интерфейса. Вообще говоря, задача усложняется энергетическим беспорядком, который создается взаимодействием неупорядоченных собственных дипольных

<sup>†</sup> E-mail: vladronik@yandex.ru

моментов молекул [14]. 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 [15].

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 легированных полимеров при возрастании концентрации доноров (или акцепторов) [16], а также электронного переключения в полимерах [17]. В данной работе метод, развитый в работах [16,17], применен к анализу квазидвумерной проводимости вдоль интерфейса (см. разд. 2). Показано, что подвижность носителей заряда резко возрастает с ростом концентрации ГП, как и в случае объемной электропроводности. Однако в наиболее интересном случае, когда расстояние между соседними ГП лишь немного превышает расстояние между зарядами внутри ГП,  $b \geq a$ , теряет применимость концепция „транспортного уровня“, на которой основан метод работ [16,17]. Кроме того, при высокой концентрации пар следует учитывать взаимодействие заряда не только с „близнецом“ и соседним неспаренным зарядом, но и с окружением, состоящим из диполей (других ГП), неспаренных зарядов и нейтральных пар молекул, случайное расположение которых создает флуктуации потенциала вокруг каждой ГП. Необходимый подход развит в разд. 3. Рассмотрено, при каких условиях перескоки носителей заряда между соседними молекулами не требуют термической активации, и при этом их темп достаточно велик, чтобы обеспечить электропроводность металлического типа. Результаты данной работы показывают, что при достижении плотности ГП порядка  $10^{14} \text{ см}^{-2}$  возможна делокализация электронов и дырок на границе раздела достаточно упорядоченных органических материалов, при этом достигается проводимость металлического типа, величина которой превышает минимальную металлическую проводимость [8]. Обсуждается зависимость плотности пар от энергетической структуры интерфейса и проводимости от плотности пар.

## 2. Низкая концентрация пар

Возникновение ГП энергетически выгодно, если уровень НОМО материала-донора находится достаточно высоко относительно уровня LUMO материала-акцептора (энергия этих состояний —  $E_{\text{НОМО}}^{\text{don}}$  и  $E_{\text{LUMO}}^{\text{acc}}$  соответственно). Следует заметить, что благодаря кулоновскому взаимодействию электрона и дырки переход может быть энергетически выгоден даже в случае  $E_{\text{НОМО}}^{\text{don}} < E_{\text{LUMO}}^{\text{acc}}$ . Рекомбинация пары на интерфейсе заторможена энергетическим барьером,

$$\Delta E = U_0 + (E_{\text{НОМО}}^{\text{don}} - E_{\text{LUMO}}^{\text{acc}}), \quad (1)$$

где  $U_0 = e^2/4\pi\epsilon\epsilon_0 a$  (далее предполагается, что взаимодействие всех электронов и дырок по обе стороны интерфейса описывается одной и той же относительной диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$ , если не оговорено противное). Поэтому отдельно взятая ГП является метастабильной.

Каждый из зарядов, составляющих ГП, является для своего „близнеца“ ловушкой, так что энергетический барьер  $U_0 \approx 1 \text{ эВ}$  (при отсутствии внешних воздействий на ГП) препятствует переносу заряда вдоль интерфейса. Если в непосредственной близости от ГП, на расстоянии  $b$ , по некоторой причине вместо ГП оказался одиночный (неспаренный) заряд (например — дырка), то энергетический барьер для электрона понижается. Высота барьера,  $\Delta = U_0 - |U_m|$ , определяется величиной  $U_m$  — максимумом потенциальной энергии взаимодействия электрона (для определенности) с „близнецом“, соседней дыркой и внешним полем напряженностью  $F$ , которое направлено вдоль оси  $x$ :

$$U(x) = U_1(x) + U_1(x - b) - eFx, \quad (2)$$

где

$$U_1(x) = \frac{U_0}{\sqrt{1 + (x/a)^2}}.$$

При записи уравнения (2) предполагается, что соседняя дырка лежит на оси  $x$ , что не ограничивает общность результатов в случае слабости электрического поля. Взаимодействием с зарядами соседних ГП можно пренебречь в первом приближении, если лишь малая доля молекул образуют ГП, так что концентрация пар достаточно мала, т.е.  $a/b \ll 1$ . Однако в этом случае следует учитывать взаимодействие со случайным полем, созданным хаотично ориентированными собственными дипольными моментами молекул, расстояние между которыми порядка  $a$ . Слабость межмолекулярного взаимодействия и энергетический беспорядок приводят к локализации носителей заряда, а энергетическая плотность локализованных состояний (ЛС) описывается гауссовой функцией  $g(E)$  [16] с характерной шириной  $\sigma$ . Применяя модель, развитую в работе [16], считаем, что электрон, входящий в ГП, занимает ЛС, энергия которого понижена на величину  $\Delta$ . Таким образом, эффективное энергетическое распределение ЛС для случаев, когда проводимость является трехмерной ( $d = 3$ , при этом в уравнении (2) надо полагать  $U_1(x) = U_0 a/|x|$  [14]) и двумерной ( $d = 2$ , именно этот случай отвечает электропроводности вдоль интерфейса), определяется следующим выражением:

$$g_{\text{eff}}(E) = \left[ 1 - \left( \frac{a_0}{b} \right)^d \right] g(E) + \left( \frac{a_0}{b} \right)^d g(E + \Delta), \quad (3)$$

где  $a_0$  среднее расстояние между ЛС. Используется теоретическая модель прыжкового переноса [18,19], согласно которой подвижность определяется частотой термоактивированных прыжков носителей заряда с глубоких

ЛС на транспортный уровень  $E_{\text{trans}}$ . Те ЛС, энергии которых лежат в полосе шириной порядка  $\sigma$  вблизи  $E_{\text{trans}}$ , вносят основной вклад в проводимость. Энергия транспортного уровня определяется условием равновесности прыжков носителя с энергией  $E_{\text{trans}}$  вверх и вниз по энергии [18,19]. Следуя методу работ [18–20], в данной работе получено уравнение, определяющее  $E_{\text{trans}}$  в случае как трехмерной ( $d = 3$ ), так и двумерной проводимости ( $d = 2$ ), учитывая, что значительная часть ЛС занята носителями [20]:

$$0.5 = \frac{\pi}{2} (\gamma a_0)^{-d} \times \int_{E_{\text{trans}}}^{E_{\text{max}}} dE g_v(E) \int_0^{(E_{\text{max}}-E)/kT} dy y^{d-1} [1 - e^{-n_b(E,y)}], \quad (4)$$

где  $\gamma$  — обратный радиус локализации,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура, энергия  $E_{\text{max}}$  определяется уравнением (4) с заменой 0.5 на 1 в левой части и  $E_{\text{trans}}$  на  $-\infty$  в нижнем пределе внешнего интеграла [19,20], а функция  $n_b(E, y)$  и энергетическое распределение незанятых ЛС  $g_v(E)$  определяются следующим образом:

$$n_b(E, y) = \left( \frac{y}{2\gamma a_0} \right)^d \left\{ c_1 \int_{-\infty}^{E/\sqrt{2}\sigma} du g_v(u) + \alpha y \int_0^1 dz z^d g_v[u + \alpha y(1-y)](c_2 + c_3 z) \right\}, \quad (5)$$

$$g_v(E) = g_{\text{eff}}(E) \frac{\exp[(E - E_F)/kT]}{1 + \exp[(E - E_F)/kT]}, \quad (6)$$

где  $\alpha = kT/\sqrt{2}\sigma$ ,  $c_1 \approx 1.913$ ,  $c_2 \approx 1.562$ ,  $c_3 \approx 0.350$  при  $d = 2$ , а энергия Ферми  $E_F$  определена уравнением

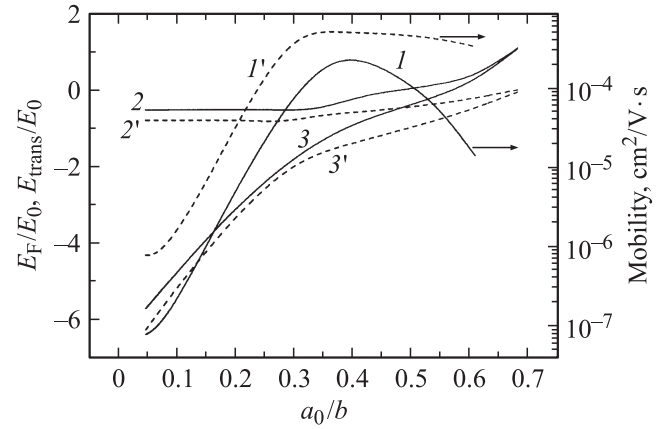
$$\left( \frac{a_0}{b} \right)^d = \int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{g_{\text{eff}}(E)}{1 + \exp[(E - E_F)/kT]}. \quad (7)$$

В случае  $d = 3$  в уравнении (5) надо полагать  $c_1 = 11\pi/12$ ,  $c_2 = 8\pi/12$ ,  $c_3 = 3\pi/12$  [20]. Выражение в квадратных скобках в уравнении (4) дает вероятность того, что носитель не вернется в исходное состояние [18,20]. Подвижность определяется характерной частотой термоактивированных прыжков с глубоких ЛС на транспортный уровень:

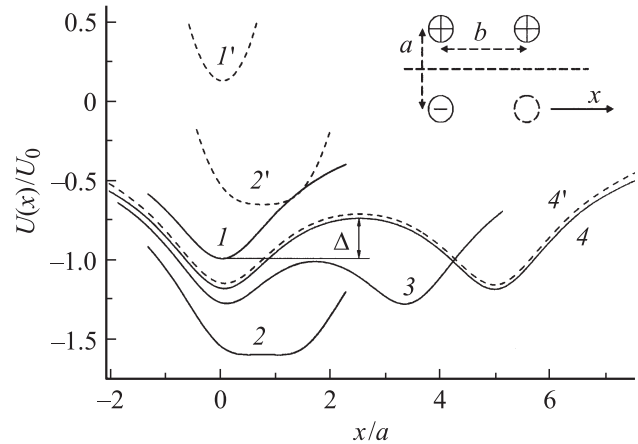
$$\mu = \frac{e}{kT} \omega_0 \langle r^2 \rangle \exp(-2\gamma \langle r \rangle) \left\langle \exp \left[ -\frac{(E_{\text{trans}} - E)}{kT} \right] \right\rangle, \quad (8)$$

где  $\omega_0$  — частотный фактор. Для усреднения по энергии в уравнении (8) используется функция распределения заполненных ЛС,  $g(E)$  —  $g_v(E)$ .

Результаты вычислений подвижности, а также транспортного уровня  $E_{\text{trans}}$  и квазиуровня Ферми  $E_F$  в зависимости от отношения расстояний  $a_0/b$  показаны



**Рис. 1.** Зависимости подвижности (кривые 1, 1'), транспортного уровня  $E_{\text{trans}}$  (2, 2') и квазиуровня Ферми  $E_F$  (3, 3') от отношения средних расстояний между молекулами и кулоновскими центрами  $a_0/b$ . Сплошные (1–3) и штриховые (1'–3') кривые отвечают случаям двумерной и объемной проводимости соответственно.



**Рис. 2.** Координатные зависимости потенциальной энергии электрона для случаев взаимодействия только с „близнецом“ (кривая 1), с „близнецом“ и соседней дыркой (см. вставку) (кривые 2–4). Значения  $b/a$ : 2, 2' — 1.5; 3 — 3.4; 4, 4' — 5. В случае штриховых кривых учитывается также взаимодействие с зарядами окружающих геминальных пар, расположенных в узлах квадратной решетки с постоянной  $b$ .

на рис. 1 (сплошные кривые —  $d = 2$ , штриховые —  $d = 3$ ). Подвижность резко возрастает с ростом концентрации пар, проходя через максимум при  $a_0/b \approx 0.4$ , что соответствует  $b/a = 3.5$  при  $a_0 = 0.7$  нм и  $a = 0.5$  нм. Как и в трехмерном случае [16], возрастание подвижности обусловлено понижением энергетического барьера для термоактивации носителей вследствие перекрытия кулоновских ям, а также возрастанием концентрации носителей заряда и соответственно прогрессирующего заполнения глубоких ЛС, что проявляется на рис. 1 возрастанием квазиуровня Ферми.

На рис. 2 показано изменение координатной зависимости потенциальной энергии электрона (см. урав-

нение (2) для  $d = 2$ ) при наличии одиночного положительного заряда справа на расстоянии  $b$  (см. вставку), с уменьшением отношения  $b/a$ , т.е. с ростом концентрации пар. Вычисления проведены для следующих значений параметров:  $\sigma = 0.05$  эВ,  $E_0 = \sqrt{2}\sigma$ ,  $a_0 = 0.7$  нм,  $a = 0.5$  нм,  $\gamma = 4$  нм<sup>-1</sup>,  $F_0 = 10^5$  В/см,  $\omega_0 = 0.5 \cdot 10^{13}$  с<sup>-1</sup>. Кривая 1 показывает потенциальную энергию взаимодействия с „близнецом“  $U_1(x)$ . Если при  $b/a \gg 1$  величина  $\Delta$  положительна и достаточно велика (см. кривую 4), то при  $b/a < 3.4$  она становится отрицательной (кривая 3). С этим обстоятельством и связано убывание подвижности при  $a_0/b > 0.4$  (рис. 1), которое, по-видимому, является артефактом. Дело в том, что  $E_{\text{trans}} - E_F < kT$  при  $a_0/b > 0.5$  ( $b/a < 2.7$ ), а в случае  $a_0/b > 0.7$  (т.е.  $b/a < 1.9$ ) квазиуровень Ферми лежит выше транспортного уровня. Очевидно, при достаточно большой концентрации кулоновских центров проводимость не контролируется термоактивированными прыжками на транспортный уровень, т.е. начинают преобладать безактивационные прыжки. Более того, при  $b/a < 1.5$  (см. кривую 2 на рис. 2) исчезает энергетический барьер, разделяющий кулоновские ямы, при этом расстояние между кулоновскими центрами фактически является межмолекулярным расстоянием ( $b \approx a_0$ ). Вследствие сильного взаимодействия зарядов соседних пар возможно изменение характера локализации носителей заряда вплоть до ее исчезновения, с образованием двумерного электронного газа [8]. Таким образом, следует ожидать слабой температурной зависимости проводимости и ее дальнейшего роста с ростом концентрации ГП. Однако для теоретического описания проводимости в этом случае требуется другой подход [21].

### 3. Высокая концентрация пар

В данном случае ( $b/a < 2$ ) уравнение (2) необходимо дополнить слагаемыми, отвечающими взаимодействию электрона с зарядами других ГП (ср. кривые 4, 4' и 1, 1', 2, 2' на рис. 2). Принято считать, что молекулы обоих материалов образуют квадратную решетку с постоянной  $b \geq a$ , при этом условия прилегания материалов друг к другу настолько хороши, что все молекулы способны к образованию ГП.

Электрическое поле двойного слоя зарядов понижает энергетический барьер для рекомбинации пар вследствие перепада электростатической энергии  $\Delta U$  на длине  $a$ . Средняя поверхностная плотность ГП, при которой достигается полная компенсация энергетического барьера  $\Delta E$  (см. уравнение (1) и рис. 3), вычисляется из условия  $\Delta U = \Delta E$ , где  $\Delta U$  — разность энергий взаимодействия заряда, локализованного на молекулах донора или акцептора, со всеми остальными зарядами (кроме „близнеца“):

$$\Delta U = 8 \frac{U_0}{P_{\text{eff}}} \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \left( \frac{1}{\sqrt{i^2 + j^2}} - \frac{1}{\sqrt{P_{\text{eff}}^{-2} + i^2 + j^2}} \right). \quad (9)$$

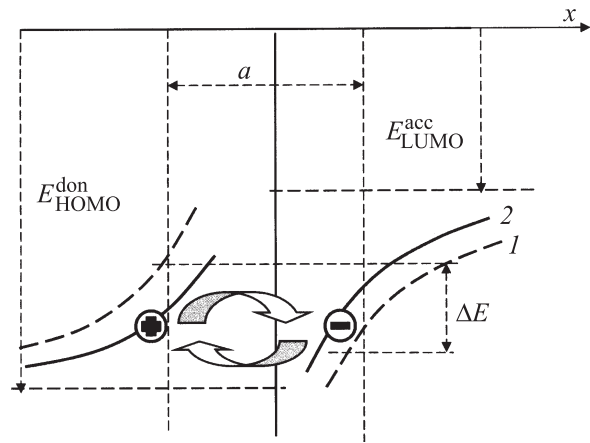


Рис. 3. Энергетическая диаграмма границы раздела двух органических полупроводников в случае полной компенсации энергетического барьера  $\Delta E$ . Кривая 1 показывает зависимость  $E_{\text{LUMO}}^{\text{acc}} - e^2/4\pi\epsilon\epsilon_0 x$ ; кривая 2 сдвинута вверх по энергии на  $U_0/2$ .

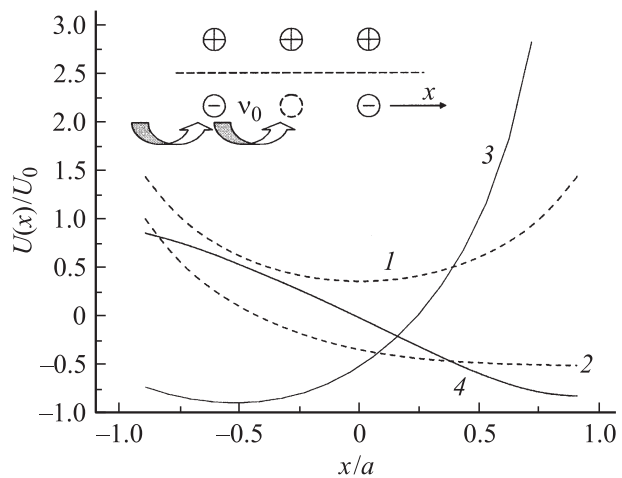


Рис. 4. Координатные зависимости потенциальной энергии электрона в правильной решетке диполей в отсутствии (кривая 1) и при наличии (кривая 2) одиночной дырки справа и в двух примерах случайного расположения „вакансий“ и одиночных зарядов (кривые 3, 4). Вставка иллюстрирует цепочку перескоков электронов из геминальных пар к одиночным зарядам.

При записи уравнения (9) предполагалось, что ГП образуют квадратную решетку со стороной  $b_{\text{eff}} = \sqrt{2}b = p_{\text{eff}}a$ . Величины  $b_{\text{eff}}$  и  $b$  различны, поскольку половина узлов решетки с обеих сторон интерфейса в любой момент нейтральна, так как ГП на этих узлах рекомбинировали или диссоциировали с образованием неспаренных зарядов. Уравнения (1) и (9) совместно с условием  $\Delta U = \Delta E$  связывают максимально возможную величину  $b/a$ , которая связана с поверхностной плотностью заряда, и разность энергетических уровней  $E_{\text{HOMO}}^{\text{don}} - E_{\text{LUMO}}^{\text{acc}}$ . Результаты вычислений представлены в таблице. Верхняя и нижняя строчки в каждой графе

Результаты численного моделирования в зависимости от относительного расстояния между парами  $b/a$ 

$b/a$	$E_{\text{HOMO}}^{\text{don}} - E_{\text{LUMO}}^{\text{acc}}$	$r$	$\Phi_{\text{MC}}$	$\Phi_{\text{analyt}}$	$\Phi_{\text{MC}n_{\pm}}$	$n$
1.0	1.4	0.20	0.60 (0.67)	0.52	0.25	0.18
	1.79	0.31	0.63 (0.72)	0.58	0.25	0.22
1.1	0.9	0.11	0.37	0.43	0.16	0.14
	1.01	0.11	0.46	0.43	0.20	0.14
1.2	0.52	0.014	0.19	0.20	0.09	0.06
	0.45	0.018	0.15	0.22	0.07	0.06
1.3	0.26	<0.001	(0.55)	<0.06	(0.18)	(0.333)
	0.04	<0.001	(0.54)	<0.06	(0.18)	(0.333)
1.5	-0.10	—	(0.49)	—	(0.16)	(0.333)
	-0.51	—	(0.46)	—	(0.15)	(0.333)
1.7	-0.32	—	(0.38)	—	(0.13)	(0.333)
	-0.85	—	(0.37)	—	(0.12)	(0.333)

таблицы отвечают двум модельным допущениям, описанным далее.

Диссоциация части ГП делает возможной электропроводность вдоль интерфейса, поскольку каждый неспаренный заряд может вызвать цепочку перескоков при достаточно малом отношении  $b/a$  [16,17] (см. вставку на рис. 4).

Следует выяснить механизм диссоциации ГП, т.е. „внутренней“ генерации неспаренных зарядов (предполагая, что их концентрация не ограничена инжекцией с электродов) и оценить эту концентрацию, а также критическую величину  $b/a$ .

Пусть  $n_{\pm}, n$  и  $n_0$  — относительные концентрации ГП, диссоциировавших ГП (пар одиночных, иначе — неспаренных, зарядов) и „вакансий“ (пар нейтральных молекул), соответственно. Очевидно, что

$$n + n_0 + n_{\pm} = 1. \quad (10)$$

Будем полагать, что плотность ГП настолько велика, чтобы энергетический барьер (1) был полностью компенсирован (рис. 3), так что кинетика как образования, так и рекомбинации ГП определяется одной характерной частотой  $\omega$ :

$$n_{\pm} \leftrightarrow n_0. \quad (11)$$

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

$$n_0 + n_{\pm} \leftrightarrow n. \quad (12)$$

Обратный процесс (12) с характерной частотой  $\nu_0$  происходит при встрече двух зарядов противоположного знака. Прямой процесс, с частотой  $\nu$ , следует представлять скорее как кооперативный процесс когда сдвиг электрона в сторону „вакансии“, которая находится между двумя ГП, стимулирует встречный прыжок дырки из другой ГП:

$$n_0 + 2n_{\pm} \rightarrow n + n_{\pm}.$$

Процессы (11), (12) определяют кинетику „возбуждений“ (вакансий и неспаренных зарядов) в решетке ГП (диполей), которую можно описать системой из уравнения (10) и следующих уравнений:

$$\frac{dn}{dt} = 0 = \nu n_0 n_{\pm} - \nu_0 n^2, \quad (13)$$

$$\frac{dn_0}{dt} = 0 = \nu_0 \frac{n^2}{2} - \nu \frac{n_0 n_{\pm}}{2} - \omega(n_0 - n_{\pm}). \quad (14)$$

Решение системы (10), (13), (14) зависит только от одного параметра  $r = \nu/\nu_0 \leq 1$ ,

$$n_0 = n_{\pm} = \frac{1}{2 + \sqrt{r}}, \quad n = \frac{\sqrt{r}}{2 + \sqrt{r}}, \quad (15)$$

который является вероятностью образования неспаренных зарядов при диссоциации ГП.

Далее надо выяснить, при каких плотностях ГП не только рекомбинация, но и диссоциация ГП на независимые заряды достаточно эффективна (т.е. величина  $r$  достаточно велика), чтобы создать высокую концентрацию таких зарядов. Для достижения высокой металлической проводимости наиболее интересен случай малого „собственного“ беспорядка, который и рассмотрен в данном разделе. Но и в этом случае случайно расположенные среди регулярной решетки диполей „вакансии“ и разделившиеся заряды создают вокруг каждой ГП случайный и быстро меняющийся потенциальный рельеф.

Величина  $r$  при заданном относительном расстоянии между ГП  $b/a$  определена численным моделированием Монте-Карло [21]. Случайным образом по узлам квадратной решетки размещались в равных концентрациях ГП и вакансии в квадрате, содержащем  $m \geq 20$  узлов в любую сторону от данной ГП. Потенциал более далеких ГП (малая поправка) учитывался в приближении точечных диполей, образующих квадратную решетку со стороной  $b_{\text{eff}} = \sqrt{2}b$ . Пара считается нестабильной, если минимум потенциальной энергии на расстоянии  $b$  в направлении хотя бы одного из соседних узлов отсутствует

или хотя бы в одном из 8 направлений минимум смещен из точки 0 более чем на  $b/2$ , имея в виду динамический характер взаимодействия и возможность кооперативных процессов.

Далее, рассчитывалась вероятность диссоциации ГП  $\varphi_{MC}$  с учетом возможности перескока одного из зарядов к соседнему неспаренному заряду противоположного знака. Процедура вычислений подобна описанной выше, однако концентрации ГП, вакансий и неспаренных зарядов задавались уравнениями (15) для величины  $r$ , найденной при заданном значении  $b/a$ . Потенциальная энергия электрона как функция координаты  $x$  показана на рис. 4 для случая  $b/a = 1$  с учетом взаимодействия только с „близнецом“ (кривая 1) и, кроме того, с соседней дыркой (кривая 2). Две типичных зависимости потенциальной энергии с учетом взаимодействия со случайным окружением, отвечающие критерию диссоциации, показаны на рис. 4 (кривые 3 и 4).

Результаты вычислений для величин  $r$  и  $\varphi_{MC}$  приведены в таблице для двух модельных допущений:

1)  $\varepsilon = \text{const} = 3.5$ , см. верхнее число в парных строках таблицы, и

2) взаимодействие электрона с „близнецом“ и с зарядами 1-й координационной сферы определяется диэлектрической константой  $\varepsilon_{\text{eff}} = \varepsilon/2$ , см. нижние числа в парных строках таблицы.

Разница в величинах  $n$  для двух модельных допущений не велика, превышает погрешность вычислений лишь при  $b/a = 1$ . Надо заметить, что абсолютные величины  $\varepsilon$  и  $a$  существенны лишь для вычислений  $E_{\text{HOMO}}^{\text{don}} - E_{\text{LUMO}}^{\text{acc}}$ , в остальных случаях единственным параметром является  $b/a$ . Расчетные величины  $\varphi_{MC}$  близки к аналитической оценке

$$\varphi_{\text{analyt}} = 1 - \exp[-zn(r)], \quad (16)$$

где  $z = 4$  — координационное число, а зависимость  $n(r)$  определяется уравнением (15). Уравнение (16) дает вероятность того, что в ближайшем окружении ГП есть хотя бы один неспаренный заряд.

Концентрация неспаренных зарядов  $n(r)$  резко убывает с ростом отношения  $b/a$ , обращаясь практически в нуль при  $b/a = 1.3$ . С другой стороны, с ростом  $b/a$  уменьшается максимальная разность  $E_{\text{HOMO}}^{\text{don}} - E_{\text{LUMO}}^{\text{acc}}$ , при которой возможна такая величина  $n$ , так что расширяется выбор подходящих материалов. Известно, что для пары TTF-TCNQ  $E_{\text{HOMO}}^{\text{don}} - E_{\text{LUMO}}^{\text{acc}} = -0.2$  эВ [22]. Впрочем, абсолютные величины  $E_{\text{HOMO}}^{\text{don}} - E_{\text{LUMO}}^{\text{acc}}$ , приведенные в таблице, являются грубыми оценками, поскольку, во-первых, не учитываются разница между энергиями  $E_{\text{LUMO}}^{\text{acc}}$  ( $E_{\text{HOMO}}^{\text{don}}$ ) и энергиями состояний, однократно заполненных электронами (дырками), и, во-вторых, случайные (и быстропеременные) флуктуации энергетического барьера вследствие флуктуаций в расположении ГП, зарядов и „вакансий“. Учет последнего обстоятельства приведет к тому, что в некоторых микроскопических зонах плотность ГП будет выше средней, и резко вырастет вероятность диссоциации ГП. Поэтому в

таблице приведены (в скобках) результаты, отвечающие допущениям первому или второму, но при добавочном „оптимистическом“ предположении, что диссоциация ГП настолько эффективна, что  $r = 1$ . В этом предельном случае уравнения (15) дают  $n_0 = n_{\pm} = n = 1/3$ . Добавочным механизмом увеличения концентрации неспаренных зарядов может быть инжекция с электродов. Действительно, инжестрированный неспаренный электрон вызовет (при достаточно малом значении  $b/a$ ) цепочку перескоков дырок, которая при наличии электрического поля приведет к удалению электрона от электрода.

Относительную концентрацию зарядов, участвующих в проводимости („свободных“), можно оценить или как  $n(r)$ , или как  $\varphi_{MC}n_{\pm}$ , т.е. как концентрацию нестабильных ГП. Данные величины действительно хорошо совпадают при  $b/a < 1.3$ . В предположении  $r = 1$  отношение  $n/(\varphi_{MC}n_{\pm})$  превышает 2 при  $b/a > 1.5$ , т.е. в этом случае вероятность перескока носителя заряда из ГП к соседнему неспаренному заряду мала. Поэтому число „открытых связей“ для такого заряда не превышает 2, и критерий протекания для двумерной квадратной решетки не выполнен [23]. Таким образом, вряд ли электропроводность, не требующая термической активации и туннельных прыжков, возможна в случае  $b/a > 1.5$ . В обратном случае подвижность носителей заряда определяется электронной частотой  $\nu_0$  и вероятностью, что заряд является „свободным“,  $n$ :

$$\mu = \frac{e}{kT} \nu_0 n b^2,$$

где  $T$  — температура,  $k$  — постоянная Больцмана. Для поверхностной проводимости  $\sigma_{2D} = 2e\mu b^{-2}$  получено

$$\sigma_{2D} = \frac{e^2}{kT} n \nu_0. \quad (17)$$

Данная величина превышает минимальную металлическую двумерную проводимость  $\sigma_{\text{min}} \approx e^2/h \approx 0.4 \cdot 10^{-4}$  С [24] при условии  $h\nu_0 > kT/n$ . В предположении  $\nu_0 = 10^{14}$  с $^{-1}$  и  $n \approx 0.2$  при  $b/a < 1.5$ , при комнатной температуре получено  $\sigma_{2D} \approx 10^{-4}$  С, что превышает  $\sigma_{\text{min}}$  и соответствует объемной проводимости  $\sigma_{3D} \approx \sigma_{2D}/a \approx 10^3$  С/см при  $a \approx 1$  нм. Для подвижности получено  $\mu \approx 2$  см $^2$ /(В·с). Близкие величины подвижности ( $\geq 1$  см $^2$ /(В·с)) и проводимости ( $\leq 10^{-3}$  С) были получены экспериментально в работе [8]. В случае  $\nu_0 > 10^{14}$  с $^{-1}$  проводимость может принимать много большие значения, сравнимые с проводимостью хорошего металла [9].

## 4. Заключение

Таким образом, вблизи границы раздела двух органических материалов при достаточно высокой плотности пар образуется высокая ( $\sim 10^{14}$  см $^{-2}$ ) поверхностная плотность делокализованных носителей заряда. Электропроводность определяется частотой, большей характерных фонных частот для каждого из материалов.

Физической причиной данного явления следует считать сильное взаимодействие между соседними парами. Действительно, дипольный момент ГП, возникшей вследствие разделения зарядов на интерфейсе, составляет порядка  $10D$ , что существенно больше собственного дипольного момента молекулы. Соответственно возрастает межмолекулярное взаимодействие (именно слабость последнего приводит к локализации носителей заряда в неупорядоченных органических материалах). Так возникает электропроводность с температурной зависимостью металлического типа, величина которой согласуется с данными недавнего эксперимента [8] и превышает как минимальную металлическую проводимость, так и объемную проводимость материалов (органических полупроводников или диэлектриков), образующих интерфейс.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 09-03-00616, 07-03-92176) и МНТЦ (проект 3718).

## Список литературы

- [1] W.R. Salaneck, K. Seki, A. Kahn, J.-J. Pireaux (Marcel Dekker, NY, 2002).
- [2] R.H. Friend, R.W. Gymer, A.B. Holmes, J.H. Burroughes et al. *Nature*, **397**, 121 (1999).
- [3] J.-M. Zhuo, L.-H. Zhao, P.-J. Chia, W.-S. Sim, R.H. Friend, P.K.H. Ho. *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 186 601 (2008).
- [4] H. Shimotani, G. Diguët, Y. Iwasa. *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 022 104 (2005).
- [5] M.J. Panzer, C.D. Frisbie. *Adv. Func. Mater.*, **16**, 1051 (2006).
- [6] S. Fratini, H. Xie, I.N. Hulea, S. Ciuchi, A.F. Morpurgo. *New J. Phys.*, **10**, 033 031 (2008).
- [7] Р.Б. Салихов, А.Н. Лачинов, Р.А. Рахмеев. *Письма ЖТФ*, **34**, 88 (2008).
- [8] H. Alves, A.S. Molinari, H. Xie, A.F. Morpurgo. *Nature Mater.*, **7**, 574 (2008).
- [9] В.Ф. Иванов, О.Л. Грибкова, А.В. Ванников. *Электрохимия*, **42**, 304 (2006).
- [10] J. Ferraris, V. Walatka, J.H. Perlstei, D.O. Cowan. *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 948 (1973).
- [11] L.B. Shein, M. LaHa, D. Novotny. *Phys. Lett. A*, **167**, 79 (1992).
- [12] L. Lindell, M. Unge, W. Osikowich, S. Stafstrom, W.R. Salaneck, X. Crispin, M.P. de Jong. *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 163 302 (2008).
- [13] M. Fahlman, A. Crispin, X. Crispin, S.K.M. Henze, M.P. de Jong, W. Osikowicz, C. Tengstedt, W.R. Salaneck. *J. Phys.: Condens. Matter*, **19**, 183 202 (2007).
- [14] H. Bässler. *Phys. Status Solidi B*, **75**, 15 (1993).
- [15] S.V. Novikov, G.G. Malliaras. *Nonlinear Opt., Quant. Opt.*, **37**, 239 (2007).
- [16] V.I. Arkhipov, E.V. Emelianova, P. Heremans, H. Bässler. *Phys. Rev. B*, **72**, 235 202 (2005).
- [17] V.R. Nikitenko, A.R. Tameev, A.V. Vannikov, A.N. Lachinov, H. Bässler. *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 153 307 (2008).
- [18] В.Р. Никитенко, А.П. Тютнев. *ФТП*, **41**, 1118 (2007).
- [19] E.V. Emelianova, M. van der Auweraer, G.I. Adriaenssens, A. Stesmans. *Org. Electron.*, **9**, 129 (2008).

- [20] V.I. Arkhipov, P. Heremans, E.V. Emelianova, G.I. Adriaenssens, H. Bässler. *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**, 9899 (2007).
- [21] В.Р. Никитенко, А.Р. Тameev, А.В. Ванников. *Письма ЖТФ*, **35**, 81 (2009).
- [22] T. Mori. *J. Phys.: Condens. Matter*, **20**, 184 010 (2007).
- [23] Б.И. Шкловский, А.М. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников* (М., Наука, 1979).
- [24] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1982).

Редактор Т.А. Полянская

## Mechanism of metallic conductivity along the interface of organic dielectrics

V.R. Nikitenko, A.R. Tameev\*, A.V. Vannikov\*

Moscow Engineering Physics Institute,  
115409 Moscow, Russia

\* A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry  
and Electrochemistry,  
Russian Academy of Sciences,  
119991 Moscow, Russia

**Abstract** The theoretical analysis of bulk and surface hopping conductivity under the presence of electron-hole pairs has been carried out. A physical model of metal-type conductivity along the interface, which separates organic materials (both materials, being considered separately, are dielectrics.), is proposed. The reason is the formation of high area density of geminate pairs at the interface. The conditions for tunneling- and activation-free intermolecular transitions of considerable fraction of charge carriers have been defined. Magnitudes of surface conductivity and mobility of charge carriers have been estimated by numerical modeling.