

УДК 541.138

ОРГАНИЧЕСКАЯ ЭЛЕКТРОНИКА: ПРОЕКТИРОВАНИЕ КРЕМНИЕВЫХ ПРИБОРОВ БЕЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЗОННОЙ ТЕОРИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ¹

© 2012 г. **Л. Б. Шайн**

Сан Хосе, США

Поступила в редакцию 30.03.2011 г.

До изобретения транзистора в 1940-х годах полупроводники использовались в качестве детекторов в радиоприемниках и устройствах, называемых “кошачий ус”. В те времена их действие было совершенно загадочным. Лишь после появления зонной теории полупроводников стало ясно, что “кошачий ус” — это примитивный пример диода Шоттки “металл–полупроводник”. В настоящее время широко исследуются электронные свойства органических материалов. Такие материалы особенно привлекательны для изготовления легких, гибких и дешевых солнечных батарей, светодиодов, а также транзисторов и фотоприемников для электрофотографии. И все же даже после сорока лет исследований и наличия широкой базы данных физические и химические основы, определяющие электронные свойства органических материалов, недостаточно поняты. Техническое использование органической электроники подобно попытке изготовить кремниевые приборы без знания зонной теории полупроводников. Целью настоящей работы является краткое резюмирование известных электронных свойств органических материалов, полученных из данных о переносе заряда. Будет показано, что наше понимание механизма переноса заряда и электронных свойств органических материалов находится в таком же зачаточном состоянии, как в случае неорганических материалов во времена “кошачьего уса”, и это ограничивает применение этих материалов в практических устройствах.

Ключевые слова: органическая электроника, перенос заряда в органических материалах

ВВЕДЕНИЕ

До изобретения транзистора и появления зонной теории полупроводников в 1940-х годах полупроводники использовались в качестве детекторов в радиоприемниках в форме устройств, называемых “кошачий ус” [1]. Работать с такими детекторами было довольно трудно: оператору приходилось двигать тонкую вольфрамовую проволоку (ус), царапая поверхность кристалла галенита (сульфид свинца) или карбида кремния до тех пор, пока он внезапно не начинал работать. Но через несколько часов или дней “кошачий ус” постепенно переставал работать, и весь процесс приходилось начинать заново. В то время работа устройства представлялась полной загадкой. После того, как были изобретены более надежные вакуумные лампы, системы “кошачий ус” быстро исчезли. “Кошачий ус” — это примитивный пример специального типа диода столь популярного в настоящее время, называемого диодом Шоттки. Именно введение понятий зонной теории полупроводников, таких как зона проводимости, валентная зона, электронная проводимость, дыроч-

ная проводимость, легирование и т.п., помогло понять электронные свойства неорганических полупроводников и возвести наступление полупроводниковой эры, которая кардинально изменила нашу жизнь.

В настоящее время широко изучаются свойства органических материалов. Такие материалы особенно привлекательны для изготовления легких, гибких и дешевых солнечных батарей, светодиодов, а также транзисторов и фотоприемников для электрофотографии. Во всех этих устройствах, как и в их неорганических аналогах, критичным для конструирования является понимание электронных свойств. Тем не менее даже после сорока лет исследований и наличия широкой базы данных физические и химические основы, определяющие электронные свойства органических материалов (такие, которые важны для конструирования приборов, например, перенос заряда), недостаточно поняты. Конструировать электронный прибор из органического материала — это все равно, что конструировать прибор из кремния без знания зонной теории полупроводников.

Цель настоящей статьи — резюмировать имеющиеся сведения об электронных свойствах органических материалов на основе данных о переносе заряда. Мы используем такой подход потому,

¹ Публикуется по материалам IX Международного Фрумкинского симпозиума “Материалы и технологии электрохимии 21 века” (Москва, октябрь 2010).

что (1) он практичен — подвижность носителей заряда является важным параметром приборов, и (2) он приведет к фундаментальному пониманию соотношений между молекулярными параметрами и электронными свойствами. Как станет ясно, в настоящее время наше понимание механизма переноса заряда находится в зачаточном состоянии, что можно характеризовать выражением “фаза кошачьего уса”.

Подвижность, определяемая как скорость носителей заряда при единичной напряженности электрического поля, измерялась во всех классах органических материалов, используемых в органических электронных приборах, обычно по методике, называемой времяпролетной. В настоящей работе мы подробно проанализируем результаты этих измерений подвижности в попытке понять связь между характеристиками переноса заряда и электронными свойствами органических материалов.

Было показано, что у всех классов органических материалов, которые использовались в органической электронике, сходные экспериментальные характеристики подвижности, и это наводит на мысль о том, что и электронные свойства их одинаковы. Например, у π -сопряженных полимеров [2–4], электроактивных полимеров с боковыми заместителями в главной цепи [5, 6] и молекулярно-допированных полимеров [7–10] подвижность при 300 К имеет следующие три сходные характеристики: (1) величину порядка 10^{-5} см²/(В с), (2) ее зависимость от напряженности электрического поля E близка к закону Пула–Френкеля (экспоненциально зависит от корня квадратного из E) и (3) имеет температурную зависимость активационного характера. Поэтому мы сосредоточим наше внимание на одном классе материалов — на молекулярно-допированных полимерах, которые наиболее широко изучены времяпролетным методом и которые позволяют исследовать один из наиболее важных параметров переноса заряда, а именно, расстояние прыжка между прыжковыми центрами.

Подвижность у этих трех классов материалов достаточно низка, что, в общем, согласуется с представлением о прыжковом механизме переноса заряда. Два последних класса — изоляторы, что вызывает у многих ассоциации между представлением о широкозонных полупроводниках и органических электронных структурах, получаемых из теории молекулярных орбиталей. Например, валентная зона ассоциируется с наивысшей заполненной молекулярной орбиталью (**HOMO**), а зона проводимости — с наинизшей незаполненной молекулярной орбиталью (**LUMO**). В последнем классе материалов — молекулярно-допированных полимерах — прыжковый механизм проводимости был непосредственно экспериментально

подтвержден наблюдениями экспоненциальной зависимости подвижности от расстояния между молекулами допанта, т.е. расстояния между прыжковыми центрами, как это предсказывается теорией прыжковой проводимости. Иногда прыжковую подвижность можно наблюдать, как будто бы имеет место перенос по зоне. Однако сомнительно, чтобы модель широкозонного полупроводника была применима к органическим материалам, поскольку в разупорядоченных материалах оценка дает слишком низкие значения интегралов перекрытия (т.е. ширины энергетических зон). Только в упорядоченных молекулярных кристаллах, с подвижностью порядка 1 см²/(В с), можно представить себе возможность движения носителей заряда в зонах. Действительно, значения напряжения разомкнутой цепи V_{oc} , предсказываемые теорией широкозонных полупроводников для органических солнечных батарей типа металл–изолятор–металл [11], неожиданно сильно расходятся с экспериментом. Величина V_{oc} должна равняться разности работ выхода этих двух металлов. На опыте же (1) напряжение разомкнутой цепи “намного больше этой разности”, если одним из электродов является золото, (2) в двухуровневых приборах полимер–полимер (металл–полимер с электронной проводимостью–полимер с дырочной проводимостью–металл) наблюдались значения V_{oc} “радикально большие”, чем разности работ выхода металлов, и (3) для случая симметричных металлических контактов иногда наблюдаются значения $V_{oc} = 0.7$ В (вместо нуля!).

Настоящая статья построена вокруг трех экспериментальных наблюдений и их теоретической интерпретации: (1) температурной зависимости подвижности, (2) зависимости подвижности от электрического поля и (3) формы переходных токов, которые используются для определения подвижности. В этой связи мы обсудим новый результат: предложенную недавно двухслойную модель, способную описать все различные формы переходных токов, которые наблюдались в эксперименте.

Читатель, не знакомый с экспериментальным времяпролетным методом [7, 8], с полимерными материалами, используемыми в органической электронике [11–13], или с современным состоянием органической электроники [11, 14], может познакомиться с ними по соответствующим обзорам.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПОДВИЖНОСТИ

Для описания переноса зарядов в органических материалах был предложен ряд теорий. Они предсказывают для подвижности различные температурные (T) зависимости. Например, боль-

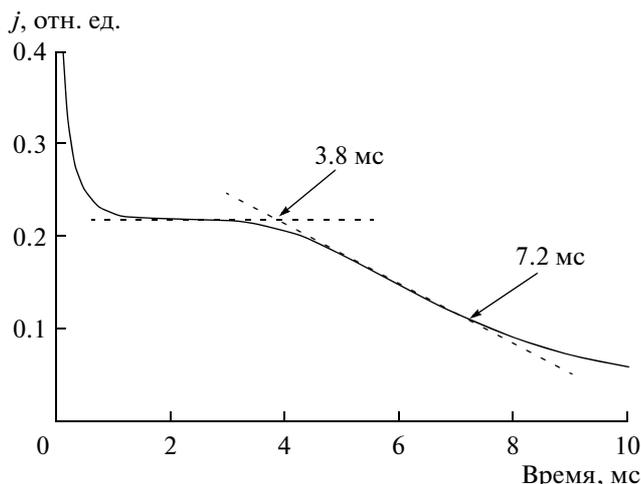


Рис. 1. Переходный ток от дырок в молекулярно-допированном полимере 30% *p*-диэтиламинобензальдегид дифенилгидразон : бисфенол А поликарбонат, представленный в линейных координатах ток–время.

шинство теорий прыжковой проводимости, включая поляронную теорию [15, 16], предсказывают, что подвижность при нулевой напряженности электрического поля $\mu(0)$ имеет активационный характер. Поляронная теория предсказывает, что

$$\mu(0) = \mu_p \exp\left[-\frac{\Delta}{kT}\right] \quad (1)$$

с энергией активации Δ , которая равняется половине энергии связи полярона E_p (т.е. $\Delta = E_p/2$; k – постоянная Больцмана). В поляронной теории принимается, что присутствие носителя заряда на молекуле искажает ее форму, создавая таким образом иную частицу, содержащую носитель заряда и искаженную молекулу. В выражении поляронной теории для энергии активации появляется фактор 2, поскольку как молекула с поляроном, так и молекула, на которую прыгает полярон, подвержены тепловым колебаниям вокруг их точки равновесия до тех пор, пока энергии не сравняются, и не произойдет перескок полярона.

В модели Гауссова беспорядка [7, 17] принимается, что перескок носителя заряда происходит в рамках Гауссова распределения энергий “прыжковых” центров. Распределение энергии этих центров является результатом различных типов беспорядка: “дипольного” за счет взаимодействия заряда и дипольного момента близлежащих “прыжковых” центров (близлежащих молекул допанта) или молекул матрицы (поликарбоната или полистирола), Ван-дер-ваальсова беспорядка и т.п. При уменьшении температуры носители за-

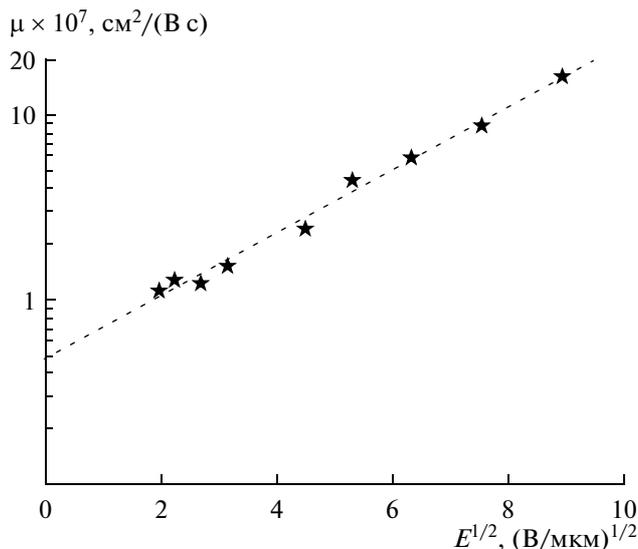


Рис. 2. Логарифм подвижности μ , как функция корня квадратного из напряженности электрического поля $(\text{В/мкм})^{1/2}$. Подгонка по методу наименьших квадратов, коэффициент корреляции 0.99. Измерения были проведены при комнатной температуре [24].

ряда концентрируются только на низших уровнях в Гауссовом распределении энергии, и таким образом возникает энергия активации, зависящая от температуры. Эта теория предсказывает, что логарифм подвижности в пределе нулевого электрического поля пропорционален T^{-2} :

$$\mu(0) = \mu_g \exp[-(2\sigma/3kT)^2], \quad (2)$$

где параметр σ – ширина Гауссова распределения, называется также параметром беспорядка.

На рис. 1 показан переходный ток, генерированный во времяпролетном эксперименте в образце дифенилгидразон *p*-диэтиламинобензальдегида (30%) : бисфенол А поликарбонат толщиной 14 мкм при облучении электронами с энергией 6 кэВ (которые поглощались в тонком поверхностном слое образца) при приложении к образцу электрического поля 43 В/мкм. За время пролета τ (3.8 мс) принимается время, при котором плато пересекается наклонным “хвостом” (что в действительности дает время пролета самых быстрых носителей заряда). Подвижность вычисляется из величины $L/\tau E$, где L – толщина образца (рассчитанная из измерений емкости). Если отложить подвижность на графике в зависимости от напряженности электрического поля и экстраполировать к нулевому полю, то получается подвижность при нулевом электрическом поле (см. рис. 2). Для проверки уравнений (1) и (2) нужно отложить эту подвижность при нулевом электрическом поле в зависимости от температуры.

В эксперименте температурный интервал, в котором можно измерить подвижность, ограни-

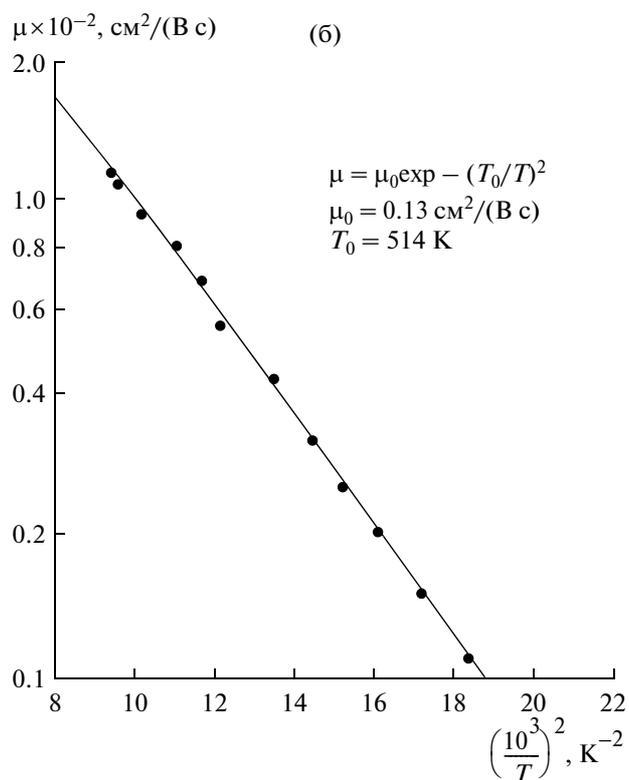
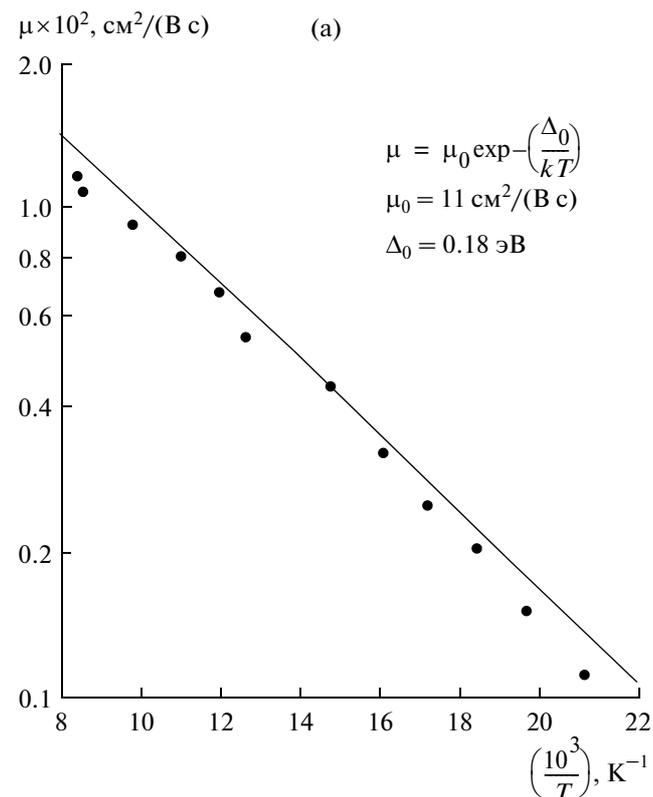


Рис. 3. (а) Температурная зависимость подвижности дырок в аморфном 1,1-бис(ди-4-толиламиноферроцен)циклогексане, как функция T^{-1} [17]. (б) То же, как функция T^{-2} [17].

чен сверху температурой перехода полимера в стеклообразное состояние, а снизу – самой низкой температурой, при которой время пролета может быть измерено экспериментально (поскольку, когда температура понижается, носители заряда удерживаются в ловушках в образце дольше, чем время пролета). В пределах этого температурного интервала не удается провести различие между уравнениями (1) и (2) (см. рис. 3а и 3б, взятые из обзора [17]). Как видно из рис. 3б, величина T^{-2} описывается хорошо; на рис. 3а, если линию, полученную “ручной подгонкой”, слегка сдвинуть вниз, то результат остается таким же хорошим.

Наклон, полученный из рис. 3а, дает энергию активации, а наклон из рис. 3б – величину σ (параметр беспорядка). Энергию активации или параметр беспорядка определяли, как функцию концентрации допанта c или, что то же, расстояния ρ между “прыжковыми” центрами. Показано, что как σ , так и Δ не зависят от ρ для многих молекулярно-допированных полимеров. Примерами могут служить рис. 4а и 4б, взятые из работы [18]. Величина ρ была вычислена из концентрации допанта c с помощью модели решеточного газа:

$$\rho = (M/A\rho_m c)^{1/3}, \quad (3)$$

где M – молекулярная масса, A – число Авогадро, а ρ_m – массовая плотность.

Важным экспериментальным критерием справедливости теории переноса служит экспериментальное наблюдение независимости σ , или что то же, Δ от ρ . Такое наблюдалось для 26 молекулярно-допированных полимеров; данные взяты из работ многих экспериментаторов и впервые обобщены в обзоре Шайна и Тютнева [9]. Полный список молекулярно-допированных полимеров, энергия активации которых не зависит от концентрации допанта, дан в таблице, взятой из работы [19]. Эти данные противоречат модели Гауссова беспорядка. Это становится понятным из данных рис. 5, взятого из работы [20], для другого молекулярно-допированного полимера (ди-*p*-толил-*p*-нитрофениламин : полистирол). Видно, что σ не зависит от ρ (залитые кружки). В модели Гауссова беспорядка это обстоятельство учитывается тем, что вначале оценивается дипольный беспорядок σ_d , являющийся следствием наличия дипольного момента у близлежащих молекул допанта, с помощью формулы впервые введенной Янгом [21] и подтвержденной Новиковым и др. [22]:

$$\sigma_d = 7.04c^{0.5}p/(\delta^2\epsilon), \quad (4)$$

где σ_d выражено в электрон-вольтах, дипольный момент p – в единицах Дебая, δ – это расстояние между диполями в материале (в ангстремах), а ϵ –

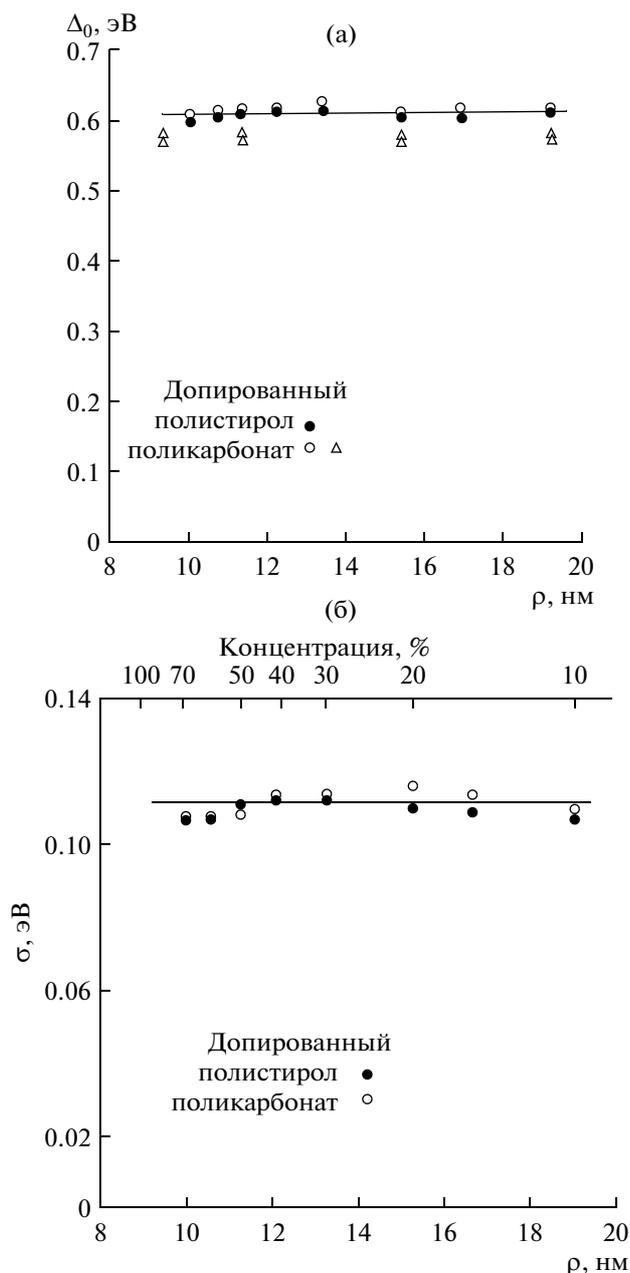


Рис. 4. (а) Энергия активации подвижности дырок в поликарбонате и полистироле, допированных 1-фенил-3((диэтиламино)стирил)-5-(*p*-(диэтиламино)фенил)пиразолином [18]. (б) Параметр беспорядка σ дырок в поликарбонате и полистироле [18], допированных 1-фенил-3((диэтиламино)стирил)-5-(*p*-(диэтиламино)фенил)пиразолином.

относительная диэлектрическая проницаемость. Далее предполагается, что остающийся беспорядок обязан Ван-дер-ваальсовым силам. Квадратичная сумма этих двух источников беспорядка есть полный беспорядок, не зависящий от ρ , как видно из рис. 5. Такая процедура встречается с несколькими проблемами. Во-первых, Ван-дер-ва-

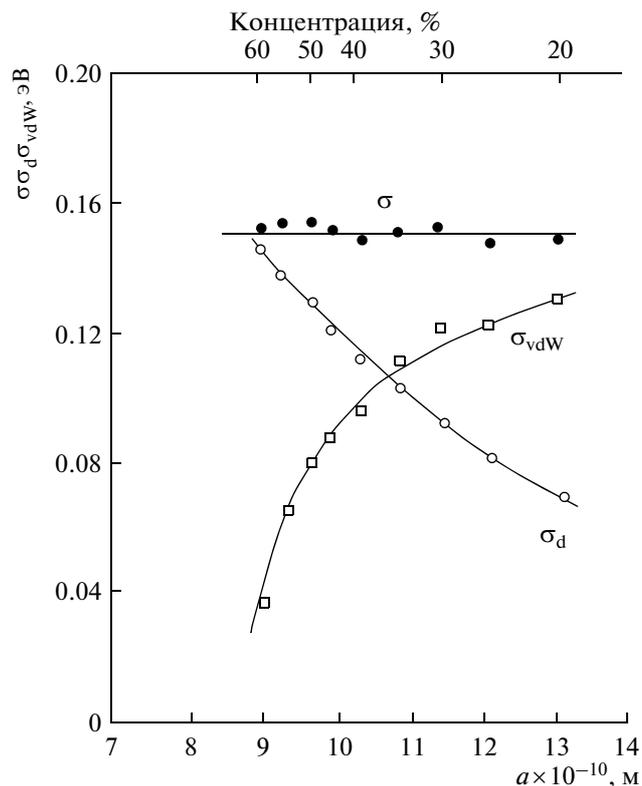


Рис. 5. Параметр беспорядка σ для подвижности дырок в полистироле, допированном ди-*p*-толил-*p*-нитрофениламино (DTNA) [20].

альсов беспорядок и дипольный беспорядок складываются в одном материале так, что σ не зависит от ρ . Но мало вероятно, что такое случайное совпадение повторилось 26 раз во всех молекулярно-допированных полимерах, которые демонстрируют эту экспериментальную характеристику (см. таблицу). К тому же величина и дальний порядок Ван-дер-ваальсова беспорядка не кажутся автору рациональными.

Если модель Гауссова беспорядка не может адекватно описать перенос заряда в органических материалах, то параметр σ нельзя считать полезной характеристикой. Но, поскольку много данных о переносе заряда были представлены с помощью модели Гауссова беспорядка, было бы полезно преобразовать σ в Δ , так чтобы составить таблицу энергий активации для всех молекулярно-допированных полимеров. Такая таблица была опубликована в прошлом году [19]. В таблице приводится такой список материалов, в которых энергия активации не зависит от концентрации допанта. Из нее видно, что энергии активации лежат в интервале от 0.3 до 0.8 эВ. Эту таблицу можно сопоставить с энергиями активации, предсказанными поляронной теорией. Они были вычислены недавно [23]; половина энергии связи полярона равняется 0.15 ± 0.05 эВ, т.е. меньше,

Полный список энергий активации всех молекулярно-допированных полимеров, которые были измерены, как функции концентрации допанта и не зависели от нее

| | | Дипольный момент допанта (Дебай) | σ_{exp} , эВ | Δ_{exp} , эВ |
|--------------------|------------|----------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Перенос дырок | | | | |
| 1. | DTNA : PS | 5.78 | 0.15 | 0.79 |
| 2. | DEASPrPS | 4.34 | 0.11 | 0.61 |
| 3. | DEASP : PC | 4.34 | | 0.61 |
| 4. | DEH : PS | 3.16 | 0.13 | 0.60 |
| 5. | DEH : PC | 3.16 | 0.13 | 0.60 |
| 6. | DEH-A : PC | 2.67 | 0.13 | 0.60 |
| 7. | DEH-B : PC | 2.57 | 0.13 | 0.60 |
| 8. | DEH-C : PC | 2.48 | 0.13 | 0.60 |
| 9. | TPM-E : PS | 2.1 | 0.110 | 0.47 |
| 10. | TPA-4 : PS | 2.1 | 0.115 | 0.49 |
| 11. | TPA-3 : PS | 2.1 | 0.110 | 0.45 |
| 12. | TPA-2 : PS | 2.0 | 0.110 | 0.45 |
| 13. | TPM-D : PS | 1.81 | 0.110 | 0.47 |
| 14. | TPM-C : PS | 1.7 | 0.110 | 0.47 |
| 15. | TPM-B : PS | 1.51 | 0.108 | 0.45 |
| 16. | PDA : MBDQ | ≈1.4 | | 0.32 |
| 17. | TPM : PS | 1.33 | 0.122 | 0.43 |
| 18. | TPM : PC | 1.33 | 0.126 | 0.43 |
| 19. | TPA : PC | 0.8 | ≈0.095 | 0.30 |
| 20. | TASB : PS | 0.54 | 0.103 | 0.46 |
| 21. | DOA : PMPS | ≈0.5 | 0.086 | 0.29 |
| Перенос электронов | | | | |
| 1. | DPQ:PS | 0.4 | 0.118 | 0.52 |
| 2. | MBDQ:PC-Z | 0.5 | | 0.49 |
| 3. | PTS:PC | 2.2 | 0.134 | 0.57 |
| 4. | DCAQ:PC | 3.3 | 0.132 | 0.63 |
| 5. | DCAQ:PS | 3.3 | 0.132 | 0.63 |

Примечание. Энергии активации, напечатанные жирным шрифтом, были непосредственно измерены, а напечатанные обычным шрифтом – вычислены из значений σ по методике, обсуждавшейся в работе [19]. Дипольные моменты со знаком \approx были оценены автором. Все энергии активации и значения σ получены экстраполяцией на нулевую напряженность электрического поля. Для DEASP:PC значение σ было получено для 30 В/мкм и потому опущено.

чем наблюдаемые энергии активации. Сводку энергий активации можно также сопоставить со свойствами материалов. В работе [19] проведено такое сопоставление с дипольным моментом и потенциалом окисления. Обе корреляции очень слабые, кроме, может быть, корреляции энергии активации с наивысшими дипольными моментами. (В работе [19] имеется еще одна таблица энер-

гий активации молекулярно-допированных полимеров, в которой энергии активации зависят от концентрации допанта; там же предложены две гипотезы для объяснения такой зависимости.)

Экспериментальное наблюдение независимости энергии активации Δ от концентрации допанта говорит о том, что энергия активации по природе своей есть внутримолекулярное свойство [9]. Это – важный ключ к механизму переноса, который нам далее следует рассмотреть.

ЗАВИСИМОСТЬ ПОДВИЖНОСТИ ОТ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Как было отмечено во Введении, в молекулярно-допированных полимерах (а в действительности – во всех трех классах материалов, используемых в органической электронике), наблюдалась зависимость подвижности от электрического поля E , подчиняющаяся закону Пула–Френкеля (подвижность экспоненциально зависит от корня квадратного из E).

Если логарифмы подвижности, определенной из графиков подобных приведенным на рис. 1, откладывать в зависимости от корня квадратного из E , как показано на рис. 2, то получается прямая линия с коэффициентом корреляции 0.99 [24]. В опытах, оптимизированных для проверки зависимости от электрического поля [25], линейность соблюдается в интервале от 0.8 до 206 В/мкм с коэффициентом корреляции 0.999, как показано на рис. 6а и 6б. Если измерять кривую, представленную на рис. 2 или 6а, как функцию температуры, то можно наблюдать, как с ростом температуры ее наклон падает до нуля (при температуре, обозначаемой T_0) и далее меняет знак, если поднимать температуру еще выше. Такое поведение согласуется с эмпирическим уравнением

$$\mu = \mu_0 \exp \left[\beta E^{1/2} \left(\frac{1}{kT} - \frac{1}{kT_0} \right) \right], \quad (5)$$

впервые предложенным в работе [26] и впервые подтвержденным в работе [27], как показано на рис. 7. Прямое экспериментальное определение температуры T_0 было выполнено в работах [28, 29].

В то время как зависимость подвижности от электрического поля хорошо установлена экспериментально, в ее теоретической интерпретации мало согласия. Экспериментальное наблюдение зависимости от электрического поля, конечно, не есть результат эффекта Пула–Френкеля, который требует наличия нескомпенсированных зарядов в материале [25]. Модель Гауссова беспорядка может объяснить только уравнение (5) в ограниченной области напряженностей электрического поля [30]. Более удачными оказались попытки получения согласия данных, таких как показано на рис. 2 и 6а, с моделью коррелированного беспор-

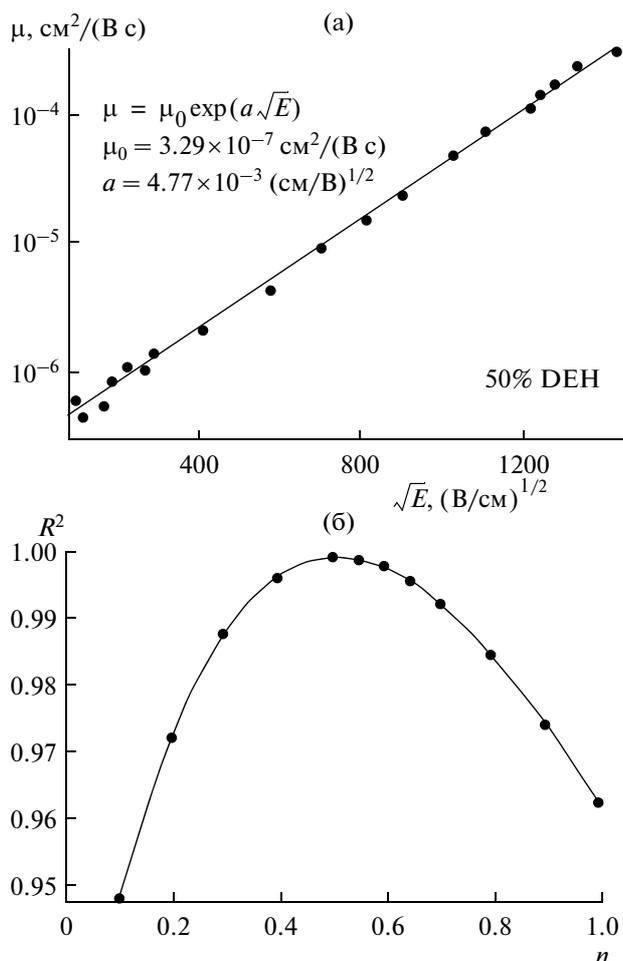


Рис. 6. (а) Подвижность, как функция корня квадратного из напряженности электрического поля $(\text{В/см})^{1/2}$ в допированном 50% *p*-диэтиламинобензальдегид дифенилгидразоном, бисфенол А поликарбонате, при 0.8–206 В/см [25]. (б) Коэффициент корреляции (R^2), полученный в результате подгонки данных по подвижности дырок для n в $\exp(E^n)$. Наилучшее согласие получено при $n = 0.5$ [25].

рядка [22, 31–33], в которой дальнедействующая природа мультипольных взаимодействий, ответственных за беспорядок, приводит к тому, что у близко расположенных молекул оказываются и близкие энергии, а не случайные их значения, как это принимается в модели Гауссова беспорядка. Однако не ясно, может ли модель коррелированного беспорядка объяснить зависимость энергии активации от электрического поля и, соответственно, независимость от концентрации допанта (рис. 4а и 5; таблица). В недавней работе, рассматривающей модель коррелированного беспорядка, это затруднение было преодолено за счет предположения, что все 26 экспериментальных наблюдений независимости энергии активации от концентрации допанта явились следствием некоторой систематической ошибки [34].

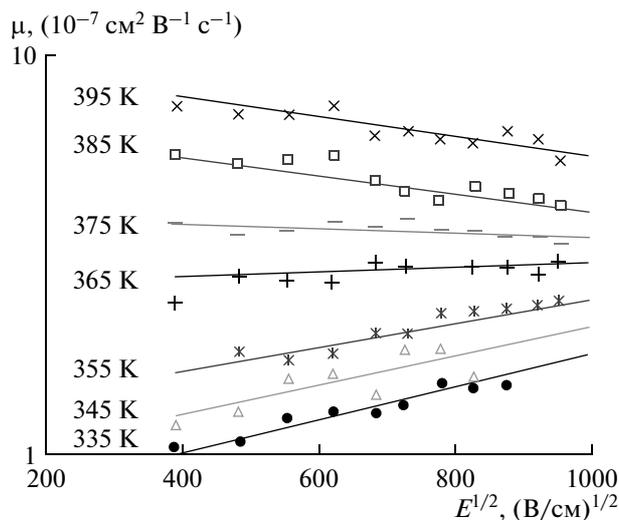


Рис. 7. Подвижность дырок в допированном 10% 1-фенил-3((диэтиламино)стирил)-5-(*p*-диэтиламино)фенил)пиразолином, бисфенол А поликарбонате, как функция корня квадратного из напряженности электрического поля. Отметим, что при температурах выше 375 К подвижность уменьшается с ростом напряженности электрического поля [27].

Поскольку известно, что зависимость подвижности от электрического поля (уравнение (5)) систематически наблюдается в органических материалах в течение почти 40 лет, не может не удивлять, что не появилось теоретической интерпретации этого эффекта, которая стала бы общепризнанной.

ФОРМА ПЕРЕХОДНЫХ ТОКОВ

На рис. 1 были представлены переходные токи, полученные во времяпролетном эксперименте и отложенные в линейных координатах ток–время (t). Их форма – отнюдь не ожидаемый прямоугольник с постоянным током, обусловленный генерированным с помощью электронного луча или пучка фотонов слоем носителей заряда, дрейфующим через образец в электрическом поле, с “хвостом”, определяемым коэффициентом диффузии, который связан с подвижностью соотношением Эйнштейна, который, как ожидалось, занимает около 1% от времени пролета. Напротив, мы видим первоначальный пик, за которым следует долгий “хвост”. Эти первоначальный пик и долгий “хвост” всегда наблюдаются во времяпролетных экспериментальных исследованиях переноса в молекулярно-допированных полимерах и во всех трех классах органических материалов, используемых в органической электронике. “Хвост” можно охарактеризовать двумя способами [24, 35]:

(1) Можно определить время $\tau_{1/2}$ спада тока в 2 раза от его уровня на плато при времени τ и вы-

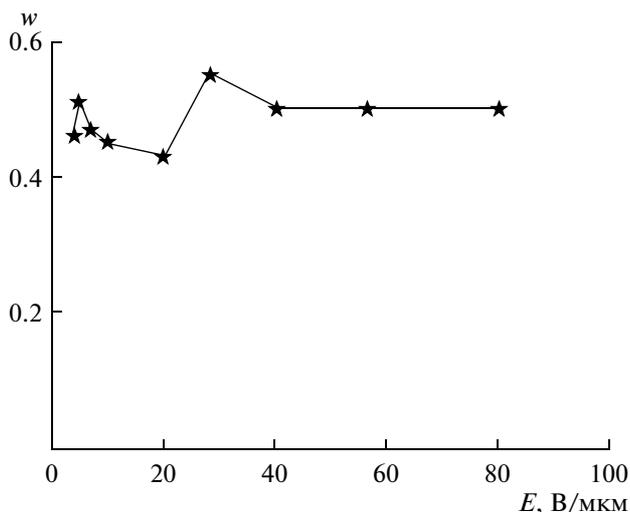


Рис. 8. Параметр w (см. текст), как функция напряженности электрического поля [24].

числить параметр w , характеризующий полуширину спада, где

$$w = (\tau_{1/2} - \tau) / \tau_{1/2}. \quad (6)$$

Для почти всех упомянутых в литературе молекулярно-допированных полимеров параметр w равняется 0.5 ± 0.15 . Физически это означает, что ко времени, когда самые быстрые носители заряда покидают образец (время τ), которое мы определили, как время пролета, другие носители распределены по всему образцу. Можно измерить w , как функцию электрического поля, как показано на рис. 8. Оказалось, что w не зависит от E — в лите-

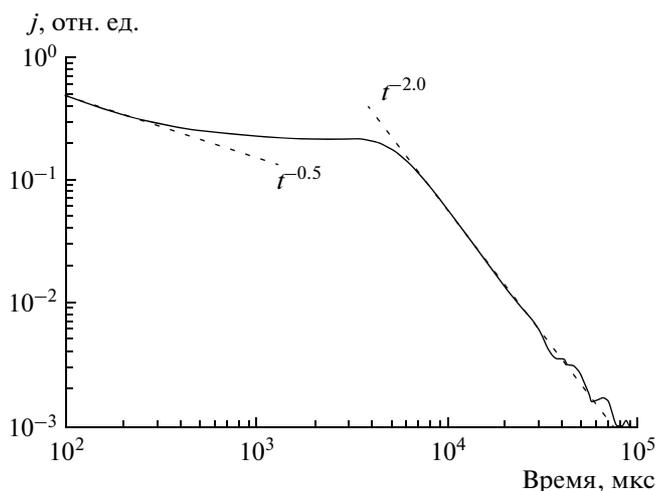


Рис. 9. Данные рис. 1, представленные в билогарифмических координатах (ток—время) [24].

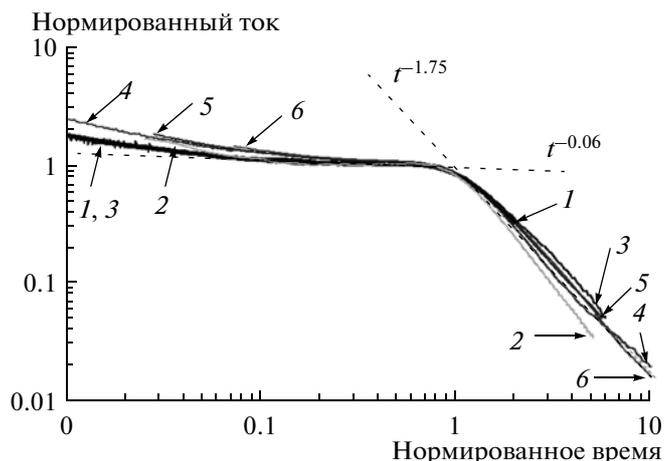


Рис. 10. Нормированные билогарифмические графики переходных токов в образце толщиной 14 мкм, как функция приложенного электрического поля. Кривые (1)–(6) сняты при, соответственно, 5, 10, 20, 28.6, 56 и 80 В/мкм. Для удобства приведены зависимости $t^{-0.06}$ и $t^{-1.75}$ для описания хода кривых до и после пролета соответственно [24].

ратуре о дисперсионном переносе подобное свойство получило название универсальности.

(2) Другой способ охарактеризовать “хвост” — отложить данные, представленные на рис. 1, так, как это сделано на рис. 9, взятом из работы [24]: логарифм тока в функции логарифма времени. Теперь первоначальный пик проявляется, как степенной спад, за которым следует плато. “Хвост” теперь — степенной спад, приблизительно описываемый степенным законом t^{-2} . Такие кривые могут перекрываться, как функция электрического поля, как это видно на рис. 10. Можно видеть, что универсальность (независимость от электрического поля) наблюдается приблизительно в интервале более двух порядков по току и времени.

Наблюдаемая величина w и универсальность (независимость от электрического поля) — это критичные экспериментальные наблюдения, которые могут быть использованы для установления справедливости теорий переноса заряда в применении к молекулярно-допированным полимерам. Такое сравнение было тщательно проделано авторами [24]. С приведенными данными не согласуются следующие теории: Гауссов перенос предсказывает гораздо более низкие значения w , чем наблюдаемые; теория полевой диффузии [36] предсказывает зависимость w или “хвоста” от электрического поля; кулоновского отталкивания не происходит, что проверено путем изменения концентрации дырок; подвижность, контролируемая мелкими ловушками, дает информацию об электрическом поле и толщине образца, не соответствующую полученным данным; модель Гаус-

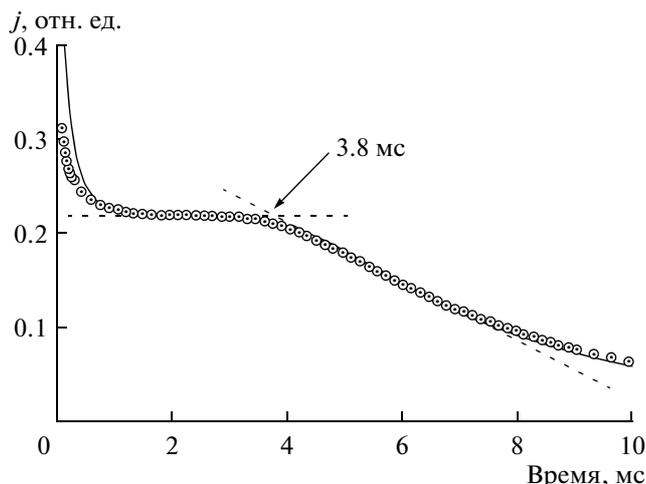


Рис. 11. Рис. 1 с добавлением теоретической кривой (см. текст). Теоретическое предсказание для двухслойной модели показано кружками (см. текст) [35].

сова беспорядка не может объяснить независимость w от электрического поля и наблюдаемое плато на времяпролетных кривых в образце дифенилгидразон *p*-диэтиламинобензальдегида (30%): бисфенол А поликарбонат; наконец, теория дисперсионного переноса Шера–Монтролла не может объяснить существования плато и зависимости подвижности от электрического поля [37]. Теория дисперсионного переноса объясняет поведение тока I , который спадает по степенному закону до и после времени пролета τ со следующими зависимостями от времени t :

$$\begin{aligned} I(t) &\approx t^{-(1-\alpha)} && \text{при } t < \tau, \text{ и} \\ I(\tau) &\approx t^{-(1+\alpha)} && \text{при } t > \tau, \end{aligned} \quad (7)$$

где величина α известна, как дисперсионный параметр, характеризующий экспоненциальное распределение времен выхода из ловушек или времен прыжков.

Недавно была предложена двухслойная модель переноса заряда [35] (рис. 11). В этой модели принимается, что существует поверхностный слой толщиной порядка 1 мкм. Как этот поверхностный слой, так и объем образца содержат экспоненциальное распределение ловушек, что является основой теории дисперсионного переноса Шера–Монтролла; в поверхностном слое концентрация ловушек больше. Если толщина образца L определена, в теории остаются только три параметра для данных: толщина поверхностного слоя d , дисперсионный параметр α и отношение концентраций ловушек в поверхностном слое и в объеме c_1/c_2 . Эта теория в состоянии объяснить форму переходных токов: пик, плато с иногда появляющейся точкой перегиба и “хвост”, пользуясь лишь тремя параметрами (рис. 12). Она также в состоянии описать

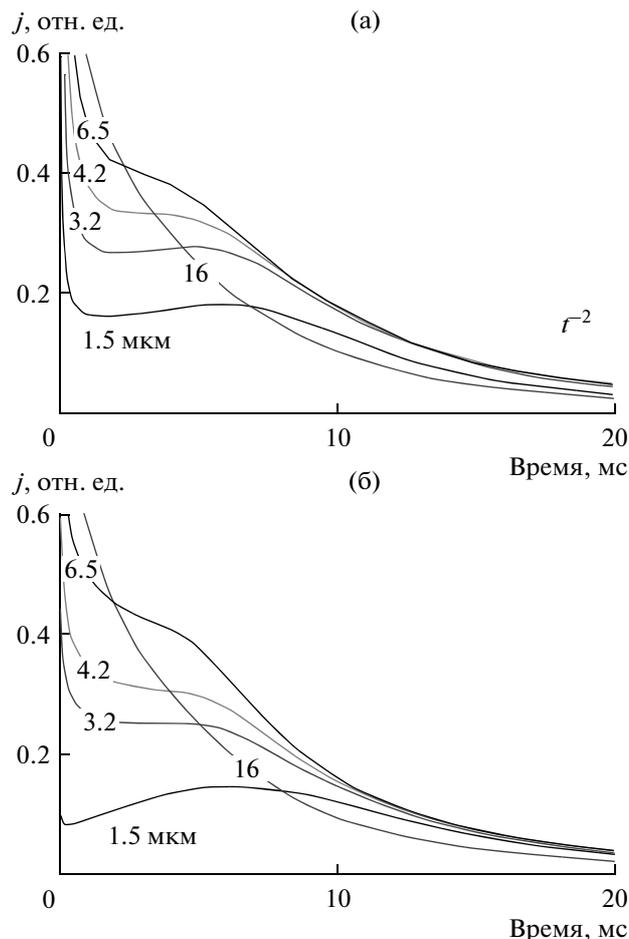


Рис. 12. (а) Переходные токи для пленки толщиной 16 мкм при различной энергии электронного луча (7–46 кэВ, что соответствует глубине генерирования носителей заряда 1.5–16 мкм при приблизительно равномерном генерировании). Приблизительно однородная генерация достигается при энергии электронов 46 кэВ, показанной на графике для образца толщиной 16 мкм. Значения кривой для 16 мкм разделены на 3, чтобы уместить ее на графике [35]. (б) Подгонка экспериментальных данных (а) для двухслойной модели при $L = 16$ мкм. Кривые размечены по глубине генерирования носителей заряда. Наилучшее согласие достигается при толщине поверхностного слоя $d = 1.4$ мкм, отношении концентраций $c_1/c_2 = 7$ и $\alpha = 0.80$. Каждая кривая помечена соответствующей энергией электронов, кроме кривой для 46 кэВ (толщина образца 16 мкм), которая также уменьшена в 3 раза, чтобы поместить ее на графике [35].

эксперимент, в котором глубина генерирования носителей заряда менялась путем варьирования энергии электронов пучка, и тоже всего с тремя параметрами. Эта теория предполагает, что в молекулярно-допированных полимерах имеет место дисперсионный транспорт заряда, причем параметр α равняется приблизительно 0.80. Но эта теория не объясняет наблюдаемой зависимости подвижности от электрического поля.

Причина зависимости подвижности и ее энергии активации от электрического поля все еще нуждается в определении. Тот факт, что энергия активации не зависит от концентрации допанта, предполагает, что она по природе своей есть внутримолекулярное свойство. Это обстоятельство, как нам кажется, есть важный ключ к познанию механизма переноса заряда в материалах органической электроники. Оптимизировать электронные свойства органических материалов без знания физических и химических свойств, которые определяют подвижность носителей заряда, — это все равно, что оптимизировать приборы из неорганических полупроводников, не зная зонной теории. Мы только приступаем к изучению самых легко доступных электронных свойств органических материалов. Образно говоря, мы находимся в стадии “кошачьего уса” конструирования приборов органической электроники.

Хотя высказанные в статье мнения принадлежат только ее автору, но он много почерпнул из совместной работы и обсуждений с несколькими коллегами и более всего с А. Тютневым, проводившим все опыты с электронным пучком в Московском государственном институте электроники и математики; Д. Вайссом, предоставившим все материалы, использованные в этих экспериментах и приготовленные в компании Истмэн Кодак; и П. Пэррисом из Научно-технического университета Штата Миссури, оказывавшим теоретическую поддержку.

РАСШИФРОВКА АББРЕВИАТУР

DCAQ — 2-*t*-бутил-9,10-*N,N'*-дицианоантрахинондиимин

DEASP — 1-фенил-3((диэтиламино)стирил)-5-(*p*-диэтиламино)фенил

ДЕН — *p*-диэтиламинобензальдегид дифенилгидразон

ДЕН-А — 9-этилкарбазол-3-карбальдегид дифенилгидразон

ДЕН-В — 9-этилкарбазол-3-карбальдегид метилфенилгидразон

ДЕН-С — 1-пиренкарбальдегид дифенилгидразон

DTNA — ди-*p*-толил-*p*-нитрофениламин

DOA — диоктил адипат(пластификатор)

DPQ — 3,3'-диметил-5-5'-ди-*t*-бутилдифенохинон

MBDQ — 3,5-диметил-3',5'-ди-*t*-бутил-4,4'-дифенохинон

РС — бисфенол А поликарбонат

РС-Z — поли(4,4'-циклогексидендифенил)карбонат

РС — полистирол

ТАРС — 1,1-бис(ди-4-толиламинофенил)циклогексан

ТРА — трифениламин

ТРА-2 [43]=ТАА-2 [1, 44] — три-*p*-анизиламин

ТРА-3 [43]=ТАА-3 [1, 44] — метил-3-(*p*-толиламино)фенилпропионат

ТРА-4 [43]=ТАА-4 [1, 44] — 4-бром-4'4"-диметилтрифениламин

ТРМ=ТРМ-А=МРМР — бис(4-*N,N*-диэтиламино-2-метилфенил)-4-метилфенилметан

ТРМ-В — бис(4-*N,N*-диэтиламино-2-метилфенил)(4-пропилфенил) метан

ТРМ-С — бис(4-*N,N*-диэтиламино-2-метилфенил)(4-фенилфенил) метан

ТРМ-Д — бис(4-*N,N*-диэтиламино-2-метилфенил)(4-фенил) метан

ТРМ-Е — бис(4-*N,N*-диэтиламино-2-метилфенил)(4-метоксифенил) метан

ТРМ-F — bis(4-*N,N*-диэтиламино-2-метилфенил)(4-хлорфенил) метан

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cat's-whisker detector, from Wikipedia, August 2010.
2. *Chellappan V., Almantas P., Huang Ch., Chen Zh., Ronald O., Chua Soo Jin* // Org. Elect. 2007. V. 8. P. 8.
3. *Hertel D., Bassler H., Scherf U., Horhold H.H.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. P. 9214.
4. *Im C., Bassler H., Rosr H., Horhold H.H.* // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. P. 3802.
5. *Abokowitz M.A., Facci J.S., Limburg W.W., Yanus J.F.* // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. P. 6705.
6. *Young R.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. P. 6749.
7. *Borsenberger P.M., Weiss D.S.* Organic Photoreceptors for Xerography. N.Y.: Dekker, 1998.
8. *Dolezalek F.K.* Photoconductivity and Related Phenomena, Mort J.; Pai D.M., Eds. N.Y.: Elsevier, 1976. P. 71.
9. *Schein L.B., Tyutnev A.* // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 7295.
10. *Weiss D.S., Abkowitz M.* // Chem. Rev. 2010. V. 110. P. 479.
11. *Hoppe H., Sariciftci N.S.* // J. Mater. Res. 2004. V. 19. P. 1924.
12. *Gunes S., Neugebauer H., Sariciftci N.S.* // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 1324.
13. *Segura J., Martin N., Guldi D.* // Chem. Soc. Rev. 2005. V. 34. P. 31.
14. *Bredas J.-L., Norton J.E., Cornil J., Coropceanu V.* // Accts. Chem. Res. 2009. V. 42. P. 1691.
15. *Emin D.* // Adv. Phys. 1975. V. 24. P. 305.
16. *Schein L.B., Glatz D., Scott J.C.* // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 65. P. 472.
17. *Bassler H.* // Phys. Stat. Sol. b. 1993. V. 175. P. 15.
18. *Borsenberger P.M., Schein L.B.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 233.
19. *Schein L.B., Tyutnev A., Weiss D.S.* // Chem. Phys. 2009. V. 365. P. 101.

20. *Borsenberger P.M., Gruenbaum W.T., Kaeding J.E., Magin E.H.* // Phys. Stat. Sol. b. 1995. V. 191. P. 171.
21. *Young R.H.* // Phil. Mag. B. 1995. V. 72. P. 435.
22. *Novikov S.V., Dunlap D.H., Kenkre V.M., Parris P.E., Vannikov A.V.* // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 81. P. 4472.
23. *Bredas J.-L., Coropceanu V., Salman S.* Private Communication.
24. *Schein L.B., Saenko V., Pozhidaev E.D., Tyutnev A., Weiss D.S.* // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 1067.
25. *Schein L.B., Peled A., Glatz D.* // J. Appl. Phys. 1989. V. 66. P. 686.
26. *Gill W.C.* // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. P. 5033.
27. *Peled A., Schein L.B.* // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 153. P. 422.
28. *Borsenberger P.M.* // J. Appl. Phys. 1990. V. 68. P. 5682.
29. *Young R.H.* // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 72. P. 3888.
30. *Schein L.B.* // Phil. Mag. B. 1992. V. 65. P. 795.
31. *Dunlap D.H., Parris P.E., Kenkre V.M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 542.
32. *Dunlap H., Kenkre V.M., Parris P.E.* // J. Imaging Sci. Technol. 1999. V. 43. P. 437.
33. *Parris P.E., Dunlap D.H., Kenkre V.M.* // Phys. Stat. Sol b. 2000. V. 218. P. 47.
34. *Novikov S.V., Vannikov A.V.* // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 2532.
35. *Dunlap D.H., Schein L.B., Tyutnev A., Saenko V., Pozhidaev E.D., Parris P.E., Weiss D.S.* // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 9076.
36. *Rudenko A.I., Arhipov V.I.* // Phil. Mag. B. 1982. V. 45. P. 177.
37. *Pfister G., Scher H.* // Adv. Phys. 1978. V. 27. P. 747.