유기 반도체 계면에서의 에너지 레벨 정렬

DOI: 10.3938/PhiT.28.026

Energy Level Alignment at the Organic Semiconductor Interface

Gyeongho HYUN and Yeonjin YI

Organic semiconductors have attracted the attention of many researchers because of the success in related fields such as organic light-emitting diode and photovoltaics. In that sense, optimizing the energy-level alignment of organic semiconductors is a critical issue in organic electronic devices. Here, we introduce two models, integer charge transfer and electrostatic calculation, explaining energy-level alignment and related phenomena at the interface between the organic semiconductors and the metallic substrates. Those models provide great insight into Fermi level pinning and energy-level shifts in organic semiconductors.

서 론

유기 반도체는 탄소를 기반으로 하는 유기 분자나 고분자로 이루어진 고체로서 반도체 성질을 띠는 물질이다. 이러한 반도체 성질은 유기 분자나 고분자 내의 π -결합에 참여하는 전자(π -전자)들에 의해 나타난다. 이는 비국소화된 상태(delocalized state)를 가지고 있는 π -전자가 전하 전도를 일으키기 때문이다. 최근 유기 반도체 분야는 유기 발광 다이오드(organic light emitting diode, OLED)를 이용한 디스플레이 산업 발전에 힘입어 크게 성장했으며, 이외에도 유기 태양 전지(organic photovoltaics, OPVs), 유기 박막 트랜지스터(organic thin film transistor, OTFT) 등이 활발히 연구되고 있다(그림 1).

이에 따라 유기 반도체를 이용한 전자소자 내부로의 전하

저자약력

현경호 연구원은 2019년 8월에 연세대학교 물리학과에서 박사학위 취득 예정이며, 학위 과정 동안 유기 반도체의 전자구조와 정전기적 계산을 통한 에너지 레벨 정렬 연구를 수행하였다.

이연진 교수는 연세대학교 물리학과에서 학사, 석사, 박사 학위를 받고, University of South Florida 전자공학과 박사 후 연구원, 한국표준과학연구원 선임연구원을 거쳐 2011년부터 연세대학교 물리학과에 교수로 재직 중이다.(yeonjin@yonsei.ac.kr)

현경호·이연진

(a) Organic Semiconductors

(b) Organic Devices

Fig. 1. (a) Prototype organic semiconductors including polymers and molecule's. (b) Organic devices and their application in commercial products.

주입과 이동에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 기존에 널리 사용되고 있는 무기물 반도체에서 전자(electron)와 양공(hole)이 각각 전도띠(conduction band)와 가전자띠(valence band)를 통해 이동하는(transport) 것처럼, 유기 반도체에서는 각각

a) 이러한 고체를 주로 분자고체(molecular solid)라는 용어를 사용하여 지칭한다. 분자고체를 이루는 개개의 분자는 원자 간의 공유결합을 통해 형성되며, 이러한 분자들이 약한 판데르발스 상호작용에 의해 결합하여 분자고체를 이룬다. 관련 설명이 본문에 이어진다.

최저 비점유 분자 궤도(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)와 최고 점유 분자 궤도(highest occupied molecular orbital, HOMO)를 통해 전하수송(charge transport)이 일어난다. 유기 전자소자는 여러 층의 유기 반도체 박막으로 구성되어 있으며, 이를 최적화하기 위해서는 전극을 포함한 각 층 간의 에너지 레벨 차이(전하주입 장벽, charge injection barrier)를 최소화해야 하며, 이를 통해 전하들이 원활하게 이동(전하 전도)할 수 있어야 한다.

따라서 LUMO, HOMO를 포함한 유기 반도체 자체의 상세한 전자 상태밀도(density of states) 및 다른 물질과 접촉 계면에서의 에너지 레벨 정렬에 대한 정보가 중요하다. 좀 더 포괄적으로는 유기 반도체 시스템의 전자구조에 대한 이해가 반드시 필요하다. 고체 시료의 전자구조를 측정하는 대표적인 방법으로는 광전자/역광전자 분광법이 있다. 이 글에서는 유기 반도체와 기관 사이의 계면에서 광전자/역광전자 분광 측정을 통해 관찰되는 주요 현상들을 소개하고 이를 설명하는 몇 가지 모델에 대해 살펴본다.

유기 반도체(분자고체)의 특성

유기 반도체(분자고체)는 무기 반도체와 달리 몇 가지 독특한 특성을 갖는다. 분자고체를 이루는 기본 구성 요소인 각각의 분자는 closed shell(또는 saturated bond) 상태로 존재한다. 따라서 개개의 분자는 외부와 반응할 여지가 거의 없어, 주변 분자들과의 상호작용이 매우 작다. 이러한 분자 자체는 원자들 간의 강한 공유 결합에 의해 형성되는 반면, 개개의 분자들 사이에는 약한 판데르발스(van der Waals) 힘이 주로 작용하여 고체를 형성한다. 이로 인해 분자 간의 상호작용이 약하게 나타나고, 개개 분자의 전자 상태밀도(또는 더 포괄적으로 전자구조)가 분자고체 전체의 전자 상태밀도를 대부분 결정한다. 따라서 여러 분자가 모여 고체를 형성해도 밴드를 형성하는 등의 전자구조 변화가 상대적으로 작다. 이는 유기 반도체의 전자 상태밀도가 국소화(localized)되어 있다는 것을 뜻한다.^[1]

이렇게 국소화된 분자고체의 전자구조도 주변 환경에 따라 변화가 발생한다. 분자-분자 간 상호작용으로 인해 분자들의 공간적인 정렬 상태가 변하면 주변 분자의 스크리닝(screening) 정도가 변하여 전자구조 변화가(특히 이온화에너지 및 전자친화도) 나타난다. 또한 기관(주로 금속 또는 금속의 성질을 갖는 무기물)과의 상호작용으로 인해 기관과 직접 맞닿아 있는 분자층과 그렇지 않은 층의 전자구조가 달라지기도 한다.^[2,3] 이러한 현상은 유기 반도체를 이용한 전자소자의 성능과 밀접한 관계를 가지고 있다. 유기 반도체를 전자소자로 이용하는 관점에서 살펴보면, 유기 반도체 내부에는 자유 운반자(free carrier)가 거의 없어서

대부분의 운반자를 전극으로부터 주입해야 소자가 작동된다. 전극에서 유기 반도체로의 전하 주입은 금속 전극의 페르미 레벨(Fermi level)과 유기 반도체의 LUMO(전자주입), HOMO(양공주입) 레벨과의 차이인 전하 주입 장벽(charge injection barrier)의 크기에 따라 좌우된다. 따라서 유기 반도체-기관(전극) 간 계면에서의 전자구조 변화와 이에 따른 에너지 레벨 정렬 변화는 전하 주입 성능을 결정하는 핵심이다. 특히 실제 소자와 같은 고체 박막 형태의 시료에 대해 전자구조를 분석하는 것이 중요한데, 이를 수행할 수 있는 주요 실험 방법이 광전자 및 역광전자 분광법이다.

광전자/역광전자 분광을 이용한 유기 반도체 계면 분석

광전자 분광(photoelectron spectroscopy, PES)은 자외선이나 X선 등 특정 에너지를 갖는 빛이 물질에 입사했을 때 광전 효과에 의해 방출되는 광전자의 에너지를 측정하여 물질의 전자구조를 분석하는 방법이다. 입사하는 빛의 에너지를 알고 있을 때, 방출되는 광전자의 에너지와 세기를 분석하면 물질 내의 전자가 어떤 에너지 레벨에 얼마나 많이 있는지 추적할 수 있고 이를 통해 유기 반도체의 HOMO 레벨 및 점유 레벨(occupied level)에 대한 정보를 얻을 수 있다(그림 2(a) 왼쪽). 역광전자 분광(inverse photoelectron spectroscopy, IPES)은 광전자 분광의 역과정으로, 특정 에너지를 갖는 자유전자를 시료에 입사시키고, 그 전자가 물질의 비점유 레벨(unoccupied level)로 떨어질 때 방출되는 빛의 에너지와 세기를 측정하여 유기 반도체의 LUMO 레벨 및 비점유 레벨에 대한 정보를 얻을 수 있다(그림 2(a) 오른쪽).

PES 및 IPES를 이용하면 그림 2(b)와 같은 스펙트럼을 얻게 되며, 표시된 것과 같은 이온화 에너지(ionization energy, IE)와 전자친화도(electron affinity, EA) 및 이차전자 컷오프

REFERENCES

- [1] J.-P. Yang, F. Bussolotti, S. Kera and N. Ueno, J. Phys. D: Appl. Phys. **50**, 423002 (2017).
- [2] N. Koch, Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett. **6**, 277 (2012).
- [3] J. Jeong, S. Park, S. J. Kang, H. Lee and Y. Yi, J. Phys. Chem. C **120**, 2292 (2016).

- b) 분자고체(유기 반도체)를 이루는 개개의 분자 및 고분자를 통칭하여 분자라고 표현했다. 엄밀하게는 분자와 고분자는 구분되어야 하지만, 대체적으로 고분자도 유사한 상호작용을 나타내므로, 이 글에서 고분자를 추가로 설명하지 않았다.
- c) 많은 경우(주로 분자 합성 후), 용액에 녹아 있는 분자의 에너지 레벨을 전기화학적 방법으로 측정한다. 그러나 이 경우 실제 분자고체(유기 반도체) 박막과는 달리 주변 분자들에 의한 스크리닝 효과가 고려되지 않아 실제 소자에서의 에너지 레벨을 대변하는 결과를 얻기 힘들다. 따라서 실제 고체 형태의 시료에서 직접적인 에너지 레벨 측정이 필요하며, 그 대표적인 방법이 광전자/역광전자 분광법이다.

Fig. 2. (a) Photoelectron spectroscopy (PES) and inverse photoelectron spectroscopy (IPES). (E_{VAC} : vacuum level, E_F : Fermi level, HOMO: highest occupied molecular orbital, LUMO: lowest unoccupied molecular orbital) (b) Electronic structure of organic semiconductor observed by PES and IPES.

(secondary electron cutoff)로부터 일함수와 진공레벨(vacuum level)을 직접 측정할 수 있다. 금속성 기판의 일함수를 측정하고, 그 위에 유기 반도체 박막을 형성하면서 HOMO, LUMO 레벨의 위치를 측정하면, 기판(전극)의 페르미 레벨(E_F)로부터 HOMO 및 LUMO까지의 에너지 차이, 즉 전하 주입 장벽(E_F -LUMO 차이: 전자 주입 장벽(Φ_e), E_F -HOMO 차이: 양공 주입 장벽(Φ_h))을 측정할 수 있다. 이는 전자 소자가 작동할 때 전하들이 실제로 느끼는 기판과 유기 반도체 사이의 전하 주입 장벽에 가까운 값이다. 최적의 소자를 제작하기 위해서는 전하의 이동을 방해하는 전하 주입 장벽을 최소화해야 한다. 이를 위한 가장 효과적인 방법 중 하나는 기판의 일함수를 적절히 늘리거나 줄여서 기판의 페르미 레벨이 유기 반도체의 LUMO(전자가 주입되는 레벨) 및 HOMO(양공이 주입되는 레벨) 레벨에 가까이 정렬되도록 하는 것이다. 이렇게 레벨이 정렬되는 과정에서 유기 반도체-기판 계면에서 계면 쌍극자 [interface dipole, 또는 같은 현상을 에너지 레벨 변화에 중점을 두고 설명하는 페르미 레벨 고정(Fermi level pinning)]가 형성되거나 에너지 레벨이 휘는 [level bending, 반도체의 밴드 휨(band bending)과 유사] 현상 등이 나타난다.

페르미 레벨 고정과 계면 쌍극자

유기 반도체와 기판의 접합에서 전하 주입 장벽은 일반적으

Fig. 3. Dependence of the charge injection barrier between the Fermi level and LUMO (Φ_e) or HOMO (Φ_h) of organic semiconductors on the work function of substrate (Φ_{SUB}).

로 Schottky-Mott 법칙에 따라 기판의 일함수와 유기 반도체의 이온화에너지 및 전자친화도의 차이(=기판의 페르미 레벨과 유기 반도체의 HOMO 및 LUMO 레벨 간의 차이)로부터 얻어진다. 그림 3에서 기판의 일함수가 유기 반도체의 HOMO, LUMO 에너지 레벨 사이($EA < \Phi_{SUB} < IE$)에 있다면(그림 3의 가운데 상황에 해당) 기판과 유기 반도체의 진공레벨이 일치하도록 접합이 이루어진다. 이 상태에서 유기 반도체를 고정하고 기판의 일함수를 변화시키면, 전하 주입 장벽(E_F -LUMO = Φ_e 및 E_F -HOMO = Φ_h)은 기판의 일함수가 변한 만큼 바뀌게 된다(즉, $|d\Phi_e/d\Phi_{SUB}| = |d\Phi_h/d\Phi_{SUB}| = 1$). 기판의 일함수가 커질수록 기판 페르미 레벨과 HOMO 레벨 간의 차이가 작아지고 따라서 양공 주입 장벽(Φ_h)이 작아진다. 기판의 일함수가 작아지는 경우도 마찬가지로 전자 주입 장벽(Φ_e)이 줄어들게 된다. 그러나 이렇게 Schottky-Mott 법칙이 성립하는 구간은 한계가 있으며, 기판의 일함수가 어떤 한계보다 커지거나(그림 3의 오른쪽 상황에 해당) 작아지거나(그림 3의 왼쪽 상황에 해당) 되면 더 이상 전하 주입 장벽이 줄어들지 않는 구간이 나타난다.^[4] 즉, 기판의 일함수를 아무리 줄여도 기판의 페르미 레벨과 유기 반도체의 LUMO 레벨과의 차이가 줄어들지 않아

REFERENCES

- [4] H. Lee, J. Jeong, Y. Yi and H. Lee, Appl. Surf. Sci. **484**, 808 (2019).

($d\Phi_e/d\Phi_{\text{SUB}} = 0$), 어떤 값 이상의 전자 주입 장벽이 항상 존재하며, 반대로 일함수를 아무리 늘려도 양공 주입 장벽이 줄어들지 않는다($d\Phi_h/d\Phi_{\text{SUB}} = 0$) 지점이 나타나게 된다. 이 상황에서는 기판 일함수 변화($\Delta\Phi_{\text{SUB}}$) 대비 덜 줄어든 전하 주입 장벽($\Delta\Phi_{\text{SUB}} - \Delta\Phi_{e(h)}$)이 제공하는 퍼텐셜로 인해 유기 반도체와 기판 사이에 전하가 쌓이면서 최종적인 평형 상태를 만든다. 이러한 국소 계면 전하로 인해 기판과 유기 반도체 사이 진공레벨에 불연속면이 생기며 일치하지 않게 된다. 이것이 이어서 설명할 계면의 쌍극자에 해당한다. 이렇게 전하 주입 장벽이 더 이상 줄어들지 않고 고정(pinning)되는 현상을 페르미 레벨 고정이라고 한다.

앞서 설명한 기판-유기 반도체 계면을 형성하기 위해 기판 위에 유기 반도체 박막을 제작하면, 여러 원인으로 인해 계면에서 진공레벨이 일치하지 않는 경우가 발생한다.^[2,5] 이는 유기 반도체와 기판 사이에 다양한 물리, 화학적 상호작용이 일어나 계면의 전자밀도가 급격히 변함에 따라 나타나는 현상이며 이를 계면 쌍극자라고 한다. 실제 실험을 통한 확인 없이는 계면 쌍극자 형성 여부와 그에 따른 진공레벨의 에너지 불연속 값이 얼마인지 등을 이론적으로 알아내기는 쉽지 않다. 계면 쌍극자의 생성 원인 중 하나는, 전하 교환이 일어날 정도로 유기 반도체-기판 계면 양쪽의 에너지 레벨 차이가 큰 경우이다. 이는 기판의 일함수가 앞서 설명한 Schottky-Mott 법칙이 성립하는 영역 밖($d\Phi_{e(h)}/d\Phi_{\text{SUB}} = 0$)에 있을 때 주로 일어나며, 일함수가 매우 작은 기판 위에 전자를 받기 쉬운 받개(acceptor) 물질을 증착하거나, 반대로 일함수가 매우 큰 기판 위에 전자를 주기 쉬운 주개(donor) 물질을 증착하게 되면 양쪽 물질 간에 실제 전하 교환이 일어나며 계면 쌍극자가 형성된다. 그 밖에 기판 위에 증착된 유기 분자가 기판 표면의 전자구름 분포를 물리적으로 변형시키거나, 기판과 유기 반도체 간의 화학적 결합 형성, 분자의 영구적인 쌍극자 모멘트(dipole moment)에 의한 기판 표면과의 정전기적 상호작용 등을 통해 계면 쌍극자가 형성되기도 한다.

이처럼 유기 반도체-기판 간 계면의 전자구조는 물질의 성질과 상호작용의 크기에 따라 다양한 특성을 보인다. 그 중 유기 반도체와 기판 사이에 화학결합과 같은 강한 상호작용 없이 전하 교환이 일어나는 경우, 에너지 레벨 정렬을 설명하는 이론으로 정수 전하 이동(integer charge transfer, ICT) 모델^[6]과 정전기적 계산^[7]을 기반으로 전하이동을 설명하는 모델이 있다.

정수 전하 이동 모델

반응성이 높은 금속(또는 금속성질을 갖는 무기물 등) 기판 표면을 다양한 방법으로 보호(passivation)하거나 기판 자체의

Fig. 4. Schematic illustration of the evolution of the energy-level alignment when a π -conjugated organic molecule or polymer is physisorbed on a substrate surface when (a) $\Phi_{\text{SUB}} > E_{\text{ICT}+}$: Fermi-level pinning to a positive integer charge-transfer state, (b) $E_{\text{ICT}-} < \Phi_{\text{SUB}} < E_{\text{ICT}+}$: vacuum level alignment, and (c) $\Phi_{\text{SUB}} < E_{\text{ICT}-}$: Fermi-level pinning to a negative integer charge-transfer state. The charge-transfer-induced shift in vacuum level, Δ , is shown where applicable. Adapted with permission from Ref. 6. Copyright© 2009 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

반응성이 매우 낮은 경우(예: 그래핀), 기판과 맞닿는 유기 반도체의 전자구조에 큰 변형없이 터널링(tunneling)을 통해 기판과 전하 교환이 가능하다.^[8]

이 경우, 기판의 일함수가 너무 크거나 너무 작지 않다면 기판과 유기 반도체 사이에 전하 교환이 생기지 않고 계면 쌍극자 또한 생기지 않는다. 이때 전하 주입 장벽은 앞서 설명한 Schottky-Mott 법칙을 따르게 된다. 그러나 기판의 일함수가 너무 커지거나 너무 작아져서 유기물이 대전된 상태를 만들기에 충분한 퍼텐셜 차가 발생하면, 페르미 레벨 평형(equilibrium) 상태를 만들기 위해 유기 반도체-기판 계면에서 전자가 유기 반도체에서 기판으로 또는 그 반대로 넘어가게 된다. 따라서 기판과 맞닿는 유기 반도체층이 받거나 내어준 전하에 의해 이온화되며 이때의 에너지 레벨을 양(또는 음)의 ICT 레벨($E_{\text{ICT}+}$ or $E_{\text{ICT}-}$)로 부른다(그림 4). 이 레벨은 유기 분자가 전자를 한

REFERENCES

- [5] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito and K. Seki, *Adv. Mater.* **11**, 605 (1999).
- [6] S. Braun, W. R. Salaneck and M. Fahlman, *Adv. Mater.* **21**, 1450 (2009).
- [7] M. Oehzelt, N. Koch and G. Heimel, *Nat. Commun.* **5**, 4174 (2014).
- [8] M. Fahlman, A. Crispin, X. Crispin, S. K. M. Henze, M. P. de Jong, W. Osikowicz, C. Tengstedt and W. R. Salaneck, *J. Phys. Condens. Matter* **19**, 183202 (2007).

개 주거나 받고 나서 전기적, 구조적으로 relaxation된 상태의 새로운 HOMO, LUMO 레벨이며, E_{ICT+} 와 E_{ICT-} 모두 본래 분자의 에너지 갭(energy gap) 안쪽에 존재한다. 이때 기관의 일함수와 ICT 레벨의 차이만큼 계면 쌍극자가 생기며, 기관의 일함수가 E_{ICT+} 보다 더 커지더라도(또는 E_{ICT-} 보다 더 작아지더라도) 더 이상 전하 주입 장벽이 줄어들지 않고 계면 쌍극자의 크기만 변하게 된다. 전하 교환 현상에 대해 조금 더 자세히 살펴보면, 기본적으로 전하 교환은 기관 페르미 레벨과 ICT 레벨 간의 차이가 만드는 퍼텐셜 에너지에 의해 일어난다. 이는 서로 다른 두 물질의 페르미 레벨 평형을 맞추는 과정과 동일하지만, 분자 시스템의 특이한 점은 다음과 같다. (1) 전하 교환이 일어나지 않는 경우(그림 4(b))는 전하 교환을 통해 유기분자를 이온화시키는데 필요한 에너지가 기관 페르미 레벨과 ICT 레벨 간의 차이가 만드는 퍼텐셜 에너지보다 크기 때문이다. (2) 전하 교환이 일어나는 경우(그림 4(a), (c))는 기관 페르미 레벨과 ICT 레벨 간의 차이가 만드는 퍼텐셜 에너지가 유기 분자를 이온화 시키기에 충분하기 때문이다. 이는 유기 반도체 시스템은 분자 개개 성질이 여전히 강하고, 분자 하나를 (+)로 이온화하려면 추가의 에너지가 필요하기 때문이다.

분자층이 이온화되는 것을 좀 더 생각해 보자. 기관과의 계면에 가까운 첫 번째 유기 분자층이 전하를 주고받은 이후에도 기관-유기 분자층 간의 퍼텐셜 차이가 모두 상쇄되지 않으면(페르미 레벨 평형에 도달하지 못하면) 그 다음 층의 ICT 레벨을 통해 추가로 전하를 주고받아 평형 상태에 도달하게 된다. 만일 첫 층에서 퍼텐셜 차이가 모두 상쇄되었다면(즉, 기관의 페르미 레벨과 첫 유기 분자층의 ICT 레벨 사이의 전하교환으로 페르미 레벨 평형에 도달했다면), 진공레벨의 급격한 변화는 기관과 첫 번째 유기 분자층 사이에서만 일어나게 된다. 반대로 첫 유기 분자층과의 전하 교환 이후에도 퍼텐셜 차이가 다음 유기 분자층을 이온화할 수 있을 정도로 크면 진공레벨의 변화가 다음 유기 분자층까지 나타나게 된다. 이러한 여러 층에 걸친 전하 교환은 에너지 레벨이 완만하게 휘는(bending) 것으로 관찰되고 이는 무기 반도체에서의 밴드 휨과 유사한 형태로 나타나게 된다.^[9]

정전기적 계산을 통한 에너지 레벨 정렬 모델링

앞서 언급한 페르미 레벨 고정 현상이나 진공레벨이 급격하게 또는 완만하게 변하는 현상은 유기 반도체의 전자 상태밀도(electron density of states)를 기반으로 다양한 파라미터를 고려한 정전기(electrostatics)적인 계산을 통해서도 그림 5와 같이 모델링할 수 있다.^[7]

먼저, 유기 반도체층을 여러 층(그림 5의 layer, 원하는 만큼 설정)들로 나누고, 각 분자층의 전자 상태밀도를 HOMO, LUMO

Fig. 5. Sketch of the energy level alignment at organic/electrode interfaces. (a) Schematic showing the Fermi-Dirac occupation function with Fermi level E_F for the metallic side of the interface. The difference in binding energy (BE) between E_F and the onsets of occupied and unoccupied density of states (DOS) on the organic semiconductor side are the charge injection barriers, Δ_h for holes and Δ_e for electrons, respectively. (b) Example of a possible initial situation for the iterative electrostatic model described in the text. The energy differences between the onsets of the DOS derived from the highest occupied molecular orbitals (HOMOs) and the lowest unoccupied molecular orbitals (LUMOs) to the vacuum level (VL) define the ionization energy (IE) and the electron affinity (EA) of the organic semiconductor, respectively. The energy difference between E_F and VL is the work function of the organic film (W_{film}). (c) Final energy level alignment after convergence of the iterative scheme discussed in the text. With increasing distance z from the electrode, the DOS increasingly shifts to higher BE by the local electron potential energy $-eV(z)$, thus increasing Δ_h and decreasing Δ_e with respect to the initial situation. Adapted with permission from Ref. 7. Copyright© 2014 Springer Nature.

를 중심(center)으로 하는 가우시안(gaussian) 함수로 표현하고,^{d)} 분자 하나가 최외각 전자궤도(즉, HOMO, LUMO)에서 정해진 개수만큼의 전자를 주고받을 수 있다고 가정한다. 주고받는 전자의 개수는, HOMO, LUMO 레벨이 주거나 받을 수 있는 최대 전자 개수로 정해지며, 모델링하고자 하는 분자에 따라 정해지는 값이다. 이를 주어진 페르미 레벨을 갖는 기관과 접합시키면(그림 5(b)), layer 정보와 Fermi-Dirac 함수를 통해 유기 분자층 내부의 공간적 위치와 에너지에 따른 전하 밀도를 구할 수 있고, 아래와 같이 Poisson 방정식에 의해 기관과의 거리에 따른 유기 분자층 내부에서의 전위(V)를 계산할 수 있다. [아래 식에서 각각 $f_H(f_L)$: HOMO(LUMO) 주변을 기술

REFERENCES

- [9] Q. Bao, S. Braun, C. Wang, X. Liu and M. Fahlman, Adv. Mater. Interfaces 6, 1800897 (2019).

d) 이때 개개의 분자 레벨에 해당하는 불연속적인 단일 에너지 레벨을 사용하지 않고, 폭(width)을 갖는 가우시안 함수를 사용하는 것은, 실제 분자고체 시스템이 가지고 있는 HOMO, LUMO의 다양한 에너지 분포를 자연스럽게 기술하기 위함이다. 이러한 분포는 위치마다 서로 다른 주변 분자 배치 환경 등 각 분자별 비대칭적 구조에서 오는 미소 에너지 차이들의 전체적인 합(분포)으로 생각할 수 있다. 모델링에 사용하는 함수의 형태는 모델링하고자 하는 시스템의 전자 상태밀도를 가장 잘 기술할 수 있으면서 계산의 cost를 고려하여 정할 수 있다. 광전자 분광 등 실제 측정에 기반한 형태를 이용하거나, error, Lorentzian, exponential, Voigt 등 다양한 함수를 사용할 수 있다.

하기 위해 변형된 페르미-디랙 함수, $D_H(D_L)$: HOMO(LUMO)의 상태 밀도를 의미한다.]

$$\nabla^2 V(z) = -\frac{e}{\epsilon_r \epsilon_0} \int \{f_H(E) \cdot D_H[E + eV(z)] - f_L(E) \cdot D_L[E + eV(z)]\} dE$$

식에서 보는 바와 같이 HOMO, LUMO 레벨의 상태밀도 함수(D_H , D_L)의 어떤 에너지까지 전자(양공)가 채워져 있는지에 따라, 금속 기판과의 전하 교환 정도가 결정되고, 그에 의해 최종적인 유기 분자층 내부의 전위를 얻게 된다. 이 전위에 따라 각 층(layer, 기판에서부터 거리적 위치 정보에 해당)에서의 에너지 레벨 위치가 결정된다.

이 계산을 통해 기판 일함수 변화에 따른 유기 반도체층으로의 전하 주입 장벽 변화를 살펴보면, 앞서 설명한 것과 같이 전하 주입 장벽이 기판의 일함수에 따라 선형적으로 변하는 영역과 고정되어 거의 움직이지 않는 영역으로 나뉜다. 이때, 전하 주입 장벽이 수렴하는(고정되는) 지점은 유기 반도체 층의 두께나 전자 상태밀도를 나타내는 함수의 형태에 따라 달라지게 된다. 특히, 기판과 유기 반도체 접합에서의 전자 교환은 유기 반도체가 기판에 가까운 영역에서 강하게 일어나며, 첫 번째 유기 층이 기판과 얼마나 전하를 주고받는지에 따라서 그 다음 층이 전하를 주고받는 정도가 달라지게 된다. 따라서 단순히 유기 반도체가 끝나는 지점(기판과의 계면에서 먼 지점)에서의 에너지 레벨과 기판 일함수와의 차이를 전하 주입 장벽으로 생각하면, 계면에서의 정확한 장벽의 크기를 평가하기 어렵다. 이는 기판에 가까운 유기 반도체층 부분부터 기판과의 전하 교환이 연속적으로 일어나(기판과 멀어질수록 교환 정도는 줄어들지만) 에너지 레벨의 위치가 변할 수 있기 때문이다. 또한 유기 반도체층의 전자 상태밀도를 묘사한 가우시안 함수의 폭에 따라 에너지 갭 안쪽까지 퍼져 있는 전자 상태밀도가 달라지게 되는데[갭 내부로의 퍼짐(tail)], 이 양이 클수록 기판 페르미 레벨 근처에서의 전하 밀도가 증가하므로 기판과 전하를 교환하는 정도가 커지게 되고, 따라서 기판 일함수 변화 시 상대적으로 작은 변화에도 페르미 레벨 고정치가 일어나게 된다.^{e)} 이는 단지 분자 고체의 HOMO(LUMO)의 분포 폭(width)에 의한 퍼짐에만 국한되는 현상은 아니며, 강한 상호작용에 의한 갭 상태(gap state)나 다른 물질 혼입에 의한 상태도 전하교환 현상에 있어서는 유사한 역할을 하므로, 에너지 갭 내부에 존재하는 레벨이 페르미 레벨 고정 현상에 미치는 영향에 대해서도 많은 연구가 진행되고 있다.^[10,11]

또한 유기 분자층의 전자 상태밀도에 따라서 진공레벨의 변화 양상(급격한 변화와 완만한 변화)도 달라지게 된다. 앞서 설명한 바와 같이 첫 번째 유기층에서 일어나는 에너지 레벨의 이동은 기판과 전하를 교환하는 정도에 의해 정해진다. 첫 번째

층의 전자 상태밀도 값이 기판의 페르미 레벨 주변에서 작다면, 계면으로부터 멀리 위치한 층의 분자에서도 전하이동이 일어나야 페르미 레벨 평형에 도달할 수 있다. 반대로 전자 상태밀도가 크다면, 계면에서 가까운 몇 개 분자층에서의 전하교환으로 페르미 레벨 평형에 도달할 수 있다.^{f)} 이와 같이 첫 번째/앞선 층의 전자 상태밀도에 따라 두 번째/다음 유기층의 에너지 레벨이 변하는 정도가 달라진다. 이는 앞서 ICT 모델에서 설명한 것처럼, 에너지 레벨의 변화가 (1) 기판과 가까운 한두 층에서 급격하게 일어나면서 계면 쌍극자가 생길지, 또는 (2) 유기 분자층 전체(또는 상당한 두께)에서 완만하게 일어날지를 결정하는 척도가 된다.

마지막으로, 이 모델의 추가적인 장점은 전자 상태밀도 자체의 형태나, 크기를 조절할 수 있다는 점이다. 유기 반도체는 기판과의 상호작용과 유기 반도체 간 상호작용의 크기에 따라 첫 번째 유기층의 전자 상태밀도가 그 이후 층과 크게 달라질 수 있는데, 이 모델은 각 분자층의 전자 상태밀도 함수 조절이 가능하여 다양한 상태의 유기 반도체 시스템을 모델링할 수 있다.

결론

유기 반도체는 사실상 무한히 많은 종류를 합성할 수 있고, 이러한 다양한 분자들은 박막 형성 조건에 따라 전자 상태밀도가 달라지는 등, 다른 물질과의 접합에서 다양한 상호작용을 보인다. 유기 반도체-기판 간의 접합에서 전하 주입 장벽과 연관된 가장 중요한 현상은 페르미 레벨 고정과 계면 쌍극자 형성이다. 이 글에서는 이 두 현상을 설명하기 위해 정수 전하 이동 모델과 정전기적으로 에너지 레벨 정렬을 계산하는 방법을 소개했다. 이외에도 유기 반도체와의 접합에서 일어나는 상호작용을 설명하기 위한 많은 노력들이 있으며, 이를 통해 유기 반도체에서 관찰되는 현상들을 체계적으로 이해할 수 있다면 유기 반도체 분야 발전을 더욱 가속할 수 있을 것이다.

REFERENCES

- [10] J.-P. Yang, L.-T. Shang, F. Bussolotti, L.-W. Cheng, W.-Q. Wang, X.-H. Zeng, S. Kera, Y.-Q. Li, J.-X. Tang and N. Ueno, *Org. Electron.* **48**, 172 (2017).
- [11] M. Samadi Khoshkhoo, H. Peisert, T. Chassé and M. Scheele, *Org. Electron.* **49**, 249 (2017).

e) 기판 일함수 변화에 대해 전하 주입 장벽이 선형적으로 변하는 영역이 매우 좁음을 의미한다. 즉, Schottky-Mott 영역에 있던 기판의 일함수를 조금만 변화시켜도 곧바로 페르미 레벨 고정이 일어남을 의미한다.

f) 이러한 기판 페르미 레벨 근처의 전자 상태밀도는 (1) 본래 분자 고체의 HOMO(LUMO)의 위치와 분포 폭(넓거나 좁은 정도)에 의해 결정되고, (2) 추가적으로 다양한 원인에 의해 생성되는 갭 상태에 의해서도 크게 영향을 받는다. 후자의 경우 전통적인 반도체 계면에서 발견되는 경계면 상태(interface state)에 의한 페르미 레벨 고정과 유사하게 생각할 수 있다.