

MONTE KARLO SIMULACIJE KRISTALNIH ORGANSKIH POLUPROVODNIKA

Marko Mladenović, *Laboratorija za primenu računara u nauci, Institut za fiziku Beograd, markoml@ipb.ac.rs*
Igor Stanković, *Laboratorija za primenu računara u nauci, Institut za fiziku Beograd, igor@ipb.ac.rs*

Sadržaj Molekularni model za kristalne organske poluprovodnike na bazi aromatičnih hidrokarbonata implementiran je u trodimenzionalnim Monte Karlo simulacijama. U radu je prikazana primena razvijenih simulacija na primeru naftalena. Dva slučaja uređenja molekula iz izotropne u kristalnu fazu su razmatrana: unutar jednog monokristala i u okolini granice dva monokristala različite kristalne orijentacije.

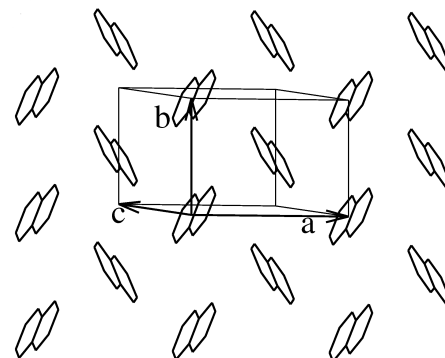
1 UVOD

Ideja o korišćenju organskih materijala kao aktivnih elemenata za elektronske uređaje javila se samo nekoliko godina nakon što su napravljeni prvi klasični elektronski uređaji, ali malo toga je realizovano, prvenstveno zbog uspeha i nadmoći elektronske industrije bazirane na silicijumu. Istraživanje organskih poluprovodnika intenzivirano je devedesetih godina prošlog veka iz dva razloga: (1) eksperimenti su pokazali da je moguće napraviti organske svetleće diode (LED) i tranzistore na bazi tankih filmova (TFT), a razvijeni su i prototipovi organskih fotovoltaičnih naprava; (2) u isto vreme javili su se zahtevi za jeftinim poluprovodničkim uređajima, zbog većeg korišćenja postojećih elektronskih naprava i potrebe za novim fotovoltaičnim ćelijama i energetski efikasnim svetlećim napravama [1]. Organske LED se već mogu naći na tržištu, dok je razvoj TFT-a i fotovoltaičnih naprava još uvek predmet fundamentalnih istraživanja, koja uključuju razvoj novih materijala, proizvodnje i arhitekture uređaja.

Organski poluprovodnici mogu biti kristalni i polimerni [1]. Kristalni poluprovodnici se sastoje od aromatičnih hidrokarbonata kao što su naftalen, antracen, tetracen, pentacen, rubren, i njihovi derivati, dok se polimerni sastoje od polivinila, poliacetilena i drugih.

U nastavku će biti razmatran organski poluprovodnik naftalen. Njegova kristalna struktura prikazana je na slici 1. Jedinična ćelija kristala naftalena je monoklinička (dva prava ugla) i sastoji se iz dva molekula koji su međusobno zarotirani oko duže ose za ugao od 51.9 stepeni.

Realan kristal naftalena je polikristal, što znači da u njemu postoji postoji veliki kontaktnih površina između različitih monokristala. Granične površine između monokristala ograničavaju elektronske i transpotne osobine materijala, ali njihov značaj i uticaj nije poznat [2]. Cilj ovog rada je modelovanje strukture koji grade molekuli naf-



Slika 1: Kristalna struktura naftalena. Molekul naftalena se sastoji iz 2 benzenova prstena. Dimenzije jedinične ćelije su $a = 0.824\text{nm}$, $b = 0.600\text{nm}$ i $c = 0.866\text{nm}$.

talena na granici između dva monokristala čije su jedinične ćelije kristalne rešetke zarotirane za određeni ugao i ispitivanje strukture i orijentacije molekula naftalena u okolini granice. Za ovu potrebu razvijen je metod koji se bazira na dobro poznatom Monte Karlo algoritmu. U poglavlju 2 je dat opis metoda, dok su u poglavlju 3 prikazi rezultati simulacije monokristala naftalena i strukture u okolini kontaktne površine dva monokristala.

2 TEORIJSKI MODEL

U radu je korišćen Monte Karlo metod za dobijanje strukture i potencijal Lenard Džonsa za opis interakcije između molekula.

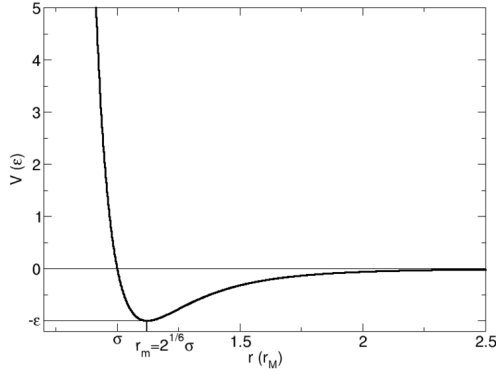
2.1 Potencijal Lenard Džonsa

Interakcija između molekula opisana je potencijalom Lenard Džonsa, koji je dat formulom:

$$v^{LJ}(r) = 4\epsilon\left(\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right), \quad (1)$$

gde je r rastojanje između CH grupa iz različitih molekula. Oblik potencijala Lenard Džonsa dat je na slici 2. U izračunavanju ukupne potencijalne energije sistema uzeti su u obzir samo potencijali između CH grupa iz različitih molekula.

Parametar ϵ predstavlja apsolutnu vrednost potencijala u tački minimuma i naziva se dubina jame, dok parametar



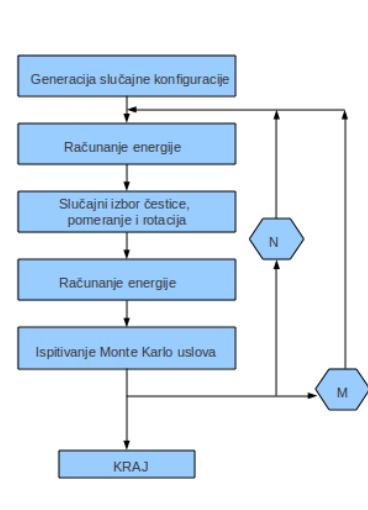
Slika 2: *Potencijal Lenard Džonsa.*

σ predstavlja rastojanje između grupa atoma na kome je potencijal interakcije između njih jednak 0. Vidimo sa slike da za vrednosti rastojanja veće od 2σ potencijal postaje jako mali (reda veličine 10^{-3}) u odnosu na potencijal u tački minimuma i kinetičku energiju. Zato je zgodno uvesti parametar r_C koji predstavlja rastojanje na kome je potencijal jednak 0 i za sva veća rastojanja takođe ima vrednost 0. Time ubrzavamo simulaciju, a ne utičemo značajno na tačnost rezultata. U našim simulacijama koristimo skalirani potencijal Lenard Džonsa ($\epsilon = \sigma = 1$), pa je potrebno i ostale veličine koje se koriste u simulaciji ili se računaju skalirati u takozvane Lenard Džons jedinice. Parametri pomoću kojih se fizičke veličine skaliraju u Lenard Džons jedinice su: za dužinu $d_{ref} = \sigma = 0.37nm$, za gustinu $\rho_{ref} = 1/\sigma^3 = 20nm^{-3}$ i temperaturu $T_{ref} = \epsilon/k_B = 30K$ [3].

2.2 Monte Karlo metod

Šema Monte Karlo algoritma prikazana je na slici 3. Na početku simulacije, molekuli se slučajno raspoređuju unutar zadatog prostora. Potom se ulazi u dva ciklusa. Prvi (glavni) se ponavlja M puta, gde je M broj Monte Karlo koraka, a drugi se nalazi u okviru prvog i ponavlja se N puta, gde je N broj molekula. U okviru unutrašnjeg ciklusa se najpre računa energija sistema. Potom se na slučajan način bira jedan molekul, koji se pomeri i zarotira, pri čemu su magnitude, pravci i smerovi promena koordinata i uglova slučajni. U ovom radu je korišćena pretpostavka da su molekuli naftalena kruti, što znači da se njihov oblik i dužina veza između atoma ne menjaju tokom trajanja simulacije. Centru mase molekula pridružuju se 6 stepeni slobode: translacija duž 3 koordinantne ose i 3 ugla koji opisuju rotaciju molekula. Uglovi ϕ , θ i ψ , koji opisuju rotaciju molekula su Tait-Brajanovi uglovi i predstavljaju jednu od konvencija Ojlerovih uglova. Nakon promene, računa se energija nove konfiguracije sistema. Nova konfiguracija se prihvata ukoliko je njena energija manja od energije stare konfiguracije. Ukoliko nije, nova konfiguracija se prihvata sa verovatnoćom jednakom Bolcmanovoj težini razlike energija nove i stare konfiguracije (Monte Karlo uslov)

[4].



Slika 3: *Algoritam Monte Karlo simulacije.*

2.3 Parametar uređenja molekula

Jedan od parametara koji karakteriše koliko dobijena struktura odgovara kristalnoj strukturi je parametar uređenja molekula [5]. Parametar uređenja molekula određuje se pomoću vektora (direktora) koji je usmeren duž ose molekula u odnosu na koji se određuje orijentacija. Ori-jentacija u odnosu na dužu osu molekula se opisuje pomoću uglova ϕ i θ . Komponente direktora duž tri koordinantne ose iznose:

$$\vec{u}_x = \cos \phi \sin \theta \quad (2)$$

$$\vec{u}_y = \sin \phi \sin \theta \quad (3)$$

$$\vec{u}_z = \cos \theta \quad (4)$$

Pomoću ovih komponenti formira se matrica:

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{1}{2N} \sum_i (3\vec{u}_{\alpha i} \vec{u}_{\beta i} - \delta_{\alpha\beta}), \quad (5)$$

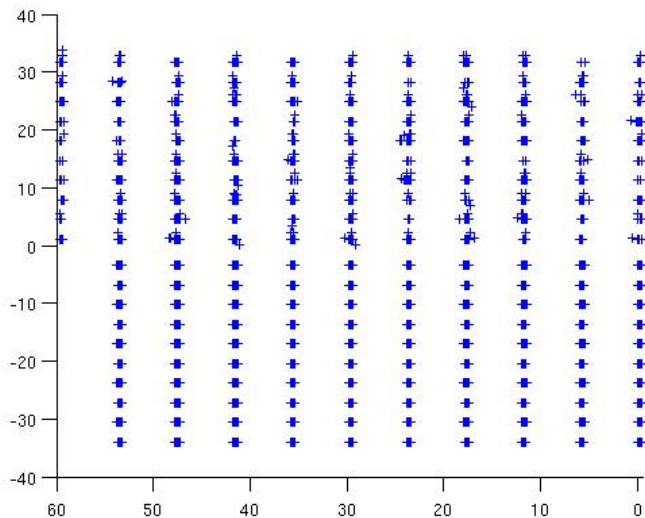
gde je N broj molekula, α i β su kombinacije x , y i z , a $\delta_{\alpha\beta}$ delta Kronikerova funkcija. Dijagonalizacijom matrice Q dobijaju se njene 3 sopstvene vrednosti. Maksimalna sopstvena vrednost predstavlja parametar uređenja molekula S . Parametar uređenja može imati vrednosti između 0 i 1. U slučaju idealne kristalne strukture, S ima vrednost 1.

3 REZULTATI

3.1 Monokristal naftalena

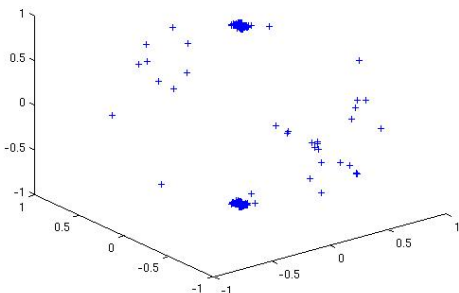
Da bi testirali algoritam, prvo je simuliran rast kristala naftalena na idealnom kristalu kao osnovi. Tokom simulacije broj molekula, temperatura i zapremina sistema su konstantni (NVT ansambl). Broj molekula u idealnom kristalu,

kao i u simulaciji je $N = 1000$. Temperatura na kojoj je izvedena simulacija je $T = 0.01$ u skaliranim jedinicama.

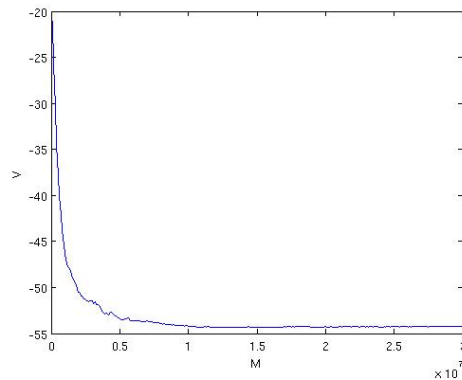


Slika 4: Kristalna struktura molekula naftalena unutar monokristala projektovana na $[100]$ ravan. Svaki krstić predstavlja centar mase jednog molekula.

Na slici 4 prikazani su rezultati simulacije kristalne strukture naftalena. U donjem delu grafika nalazi se idealni kristal, dok se u gornjem delu nalazi struktura koje je simulirana. Vidimo da dobijena struktura, uz postojanje defekata i malih odstupanja, odgovara kristalnoj strukturi naftalena. Na slici 5 prikazani su direktori svih molekula u simulaciji. Vidimo da su gotovo svi molekuli usmereni u istom pravcu, što potvrđuje i izuzetno visoka vrednost parametra uredjenja koja iznosi 0.98. Na slici 6 prikazana je zavisnost potencijalne energije sistema od broja Monte Karlo koraka. Ova zavisnost pokazuje da je kristalna struktura naftalena struktura sa minimalnom potencijalnom energijom.



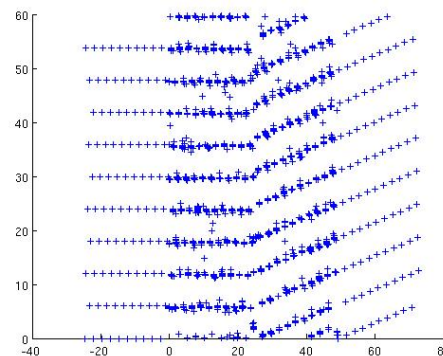
Slika 5: Direktori molekula naftalena u monokristalu. Svaki krstić predstavlja vrh direktora jednog molekula.



Slika 6: Evolucija potencijalne energije sistema tokom trajanja Monte Karlo simulacije.

3.2 Struktura na granici dva monokristala

U ovom odeljku prikazan je konačni rezultat simulacije kontaktne površine koja nastaje između dva monokristala koji su međusobno zarotirani za ugao od 15 stepeni (slika 7). Broj molekula je simulaciji je $N = 1000$, a temperatura $T = 0.01$.

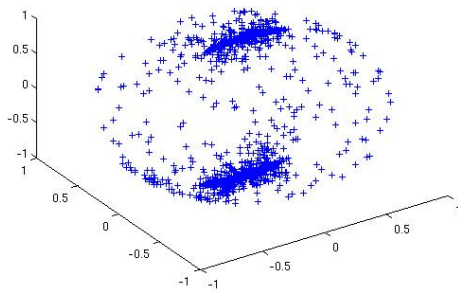


Slika 7: Struktura molekula naftalena u okolini granice dva monokristala, projektovana na $[001]$ ravan.

Sa slike 7 vidimo da se kristalna struktura formira sa obe strane granice, uz postojanje određenih defekata. Možemo zaključiti da postojanje kontaktne površine ne uzrokuje deformaciju kristalne strukture naftalena. Međutim, uticaj kontaktne površine može se uočiti na slici 8, gde vidimo da su molekuli uređeni jedni i odnosu na druge u velikoj meri, a parametar uredjenja iznosi 0.93, što je manje nego u slučaju monokristala. Zaključujemo da postojanje kontakta smanjuje parametar uredjenja molekula.

4 ZAKLJUČAK

U ovom radu predstavljene su trodimenzionalne Monte Karlo simulacije u kojima je implementiran molekularni model za kristalne organske poluprovodnike na bazi aromatičnih hidrokarbonata. Rezultati kristalizacije naftalena



Slika 8: Direktori molekula naftalena u okolini granice dva monokristala.

prikazani su u dva slučaja uređenja molekula iz izotropne u kristalnu fazu: (1) unutar jednog monokristala i (2) na granici dva monokristala različite kristalne orijentacije. Iz dobijenih rezultata, primećuje se da postojanje kontaktne površine između dva monokristala u polikristalu naftalena ne narušava njihovu kristalnost, ali smanjuje parametar uređenja molekula u okolini površine. U budućem radu potrebno je sistematski istražiti kako kontaktna površina utiče na orijentaciju molekula u njenoj okolini. Posebno je bitno utvrditi koji uglovi između monokristala daju energetski najpovoljniju strukturu. Dobijena struktura biće iskorišćena u budućem istraživanju za izračunavanje elektronskih i transportnih osobina naftalena na granici dva monokristala, što je od suštinske važnosti za primenu ovog materijala u elektronskim komponentama.

LITERATURA

- [1] David L. Cheung, Alessandro Triosi, *Modelling Charge Transport in Organic Semiconductors: From Quantum Dynamics to Soft Matter*, Physical Chemistry Chemical Physics, **10**, 5941-5952, 2008.
- [2] Vivek Kalihari, E. B. Tadmor, Greg Haugstad, C. Daniel Frisbie *Grain Orientation Mapping of Polycrystalline Organic Semiconductor Films by Transverse Shear Microscopy*, Advanced Materials, **20**, 1-7, 2008.
- [3] Collin D. Wick, Marcus G. Martin, J. Ilja Siepmann, *Transferable Potentials for Phase Equilibria*, J. Phys. Chem. B, **104**, 8008-8016, 2000.
- [4] M.P. Allen, Dominic J. Tildesey, *Computer Simulations of Liquids*, Oxford University Press, London, 1999.
- [5] Haiko Steuer, *Thermodynamical Properties of a Model Liquid Crystal*, Berlin, 2004.

Abstract Molecular model for crystalline organic semiconductors based on aromatic hydrocarbonats is implemented in three-dimensional Monte Carlo simulations. In this paper is presented simulations application of naphthalene. Two cases of ordering from isotropic to crystal phase are considered: within a single monocrystal and around the border between two monocrystals with different crystalline orientations.

MONTE CARLO SIMULATIONS OF CRYSTALLINE ORGANIC SEMICONDUCTORS

Marko Mladenović, Igor Stanković