

**На правах рукописи**

**МОШЕЛЁВ АЛЕКСЕЙ ВАСИЛЬЕВИЧ**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В  
ПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДАХ МЕТОДОМ  
ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОГО ТОКА**

**01.04.07 – физика конденсированного состояния**

**Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук**

**Уфа – 2009**

Работа выполнена в Институте физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра Российской Академии наук.

- Научный руководитель: Доктор физико-математических наук,  
старший научный сотрудник  
Лачинов Алексей Николаевич
- Официальные оппоненты: Доктор физико-математических наук, профессор  
Емалетдинов Алик Камирович  
Доктор физико-математических наук,  
Балапанов Малик Хамитович
- Ведущая организация: Институт физической химии и электрохимии РАН

Защита состоится «12» февраля 2010 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета ДМ.002.099.01. при Институте физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН по адресу:  
450075, Уфа, пр. Октября, 71.

Отзыв направлять по адресу: 450075 Башкортостан, г. Уфа, проспект Октября, 151, ИФМК УНЦ РАН, диссертационный совет.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН

Автореферат разослан «    » декабря 2009 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
кандидат физико-математических наук

Ломакин Г.С.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** В настоящее время известны две группы органических полимеров, обладающих высокой проводимостью. Первые – это полимеры обладающие системой  $\pi$ -сопряженных валентных электронов. Примерами таких соединений являются полиацетилен, полифенилен и многие другие. Увеличивающийся в последнее время интерес к этим материалам связан с тем, что на их основе конструируются органические транзисторы, светодиоды и дисплеи, полимерные лазеры и солнечные батареи.

Менее исследована вторая группа полимеров, в которой нет системы  $\pi$ -сопряженных валентных электронов, однако их проводимость может достигать значений близким к значению проводимости металлов.

При объяснении высокой проводимости полимерных материалов исследователи должны решить два основных вопроса: 1) каков механизм проводимости полимерных соединений и 2) какова взаимосвязь между составом, строением мономера и проводимостью полимерного соединения.

В случае несопряженных полимеров, несмотря на то, что их исследования ведутся более 15-ти лет, до сих пор нет понимания причин приводящих к высокой проводимости данных полимерных материалов. В то же время наличие у полимеров данной группы целого ряда специфических свойств делает их весьма перспективным объектом исследования.

В связи с этим актуальным является вопрос изучения зависимости электрофизических свойств несопряженных полимеров от их структуры, химического состава и условий синтеза.

**Цель работы.** Цель настоящего диссертационного исследования – методом термостимулированного тока изучить электрофизические свойства несопряженных полимеров класса полиариленафталидов, установить особенности переноса заряда в данных органических материалах и выявить влияние молекулярной структуры на условия этого переноса.

Для осуществления указанной цели ставились следующие **задачи**:

1. Создание экспериментальной установки для температурных исследований электропроводящих свойств полимеров методом термостимулированного тока (ТСТ).
2. Исследование влияния внешних параметров (толщины полимерной пленки, материала электродов, приложенного напряжения, скорости нагрева) на термостимулированный ток, протекающий через систему металл – полимер – металл ( $M_1$ -П- $M_2$ ).
3. Исследование полевых зависимостей проводимости полимера.
4. Определение параметров материала, характеризующих его электрофизические свойства, в частности, установление распределения энергетических уровней внутри запрещенной зоны полимера.

5. Выявление зависимости этих параметров от молекулярной и химической структуры полимерного материала.

**Научная новизна.**

Впервые определен энергетический спектр ловушечных состояний в тонких пленках полидифениленфталида (ПДФ) и установлено существование в данном полимере трех групп ловушек: двух мелких и одной глубокой.

Разделены вклады в термостимулированный ток в тонких пленках ПДФ инъекционной и объемной составляющих.

Установлено влияние химической структуры статистических сополиа-риленэфиркетонов на их электронные свойства.

Впервые показана возможность определения ловушечных состояний на основе температурных зависимостей ВАХ.

**Защищаемые положения:**

1. В тонких пленках полидифениленфталида в запрещенной зоне существует три группы ловушечных состояний, максимумы распределения по энергиям которых локализованы относительно дна зоны проводимости на 0,75; 1,06; 2,4 эВ.
2. Полевые зависимости транспорта заряда, измеренные при разных температурах, позволяют получить информацию об энергетическом распределении ловушек в запрещенной зоне полимера.
3. На распределение электронных ловушек по энергиям влияет как наличие, так и количественное содержание функциональных боковых групп полимера.

**Практическая ценность** работы заключается в том, что полученные в работе результаты могут быть использованы:

- 1) при проведении исследования механизмов переноса заряда в тонких пленках полимера;
- 2) при разработке теоретических моделей транспорта заряда;
- 3) при проектировании синтеза функциональных полимеров;
- 4) при интерпретации оптических свойств, обусловленных излучательными электронными переходами с участием локализованных состояний в запрещенной зоне полимера.

Результаты работы, несут полезную информацию для разработки новых электронных устройств, на основе тонких слоев проводящих полимерных материалов.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались на следующих научных конференциях:

XII Всероссийской научной конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Йошкар- Ола Россия 2005);

Всероссийской конференции инновационных проектов аспирантов и студентов «Индустрия наносистем и материалы» (Москва Россия 2005)

Международной научно-технической конференции «Тонкие пленки и наноструктуры» (Москва Россия 2005);

XII Всероссийской научной конференции студентов физиков и молодых ученых (Новосибирск Россия 2006);

XIII Всероссийской научной конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Уфа Россия 2006);

Всероссийской научно-практической конференции «Обратные задачи в приложениях» ( Бирск Россия 2006, 2008)

XIV Всероссийской научной конференции студентов физиков и молодых ученых (Уфа Россия 2008);

XI Международной конференции «Физика диэлектриков» (Санкт- Петербург Россия 2008)

VI Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» (Санкт- Петербург Россия 2008);

и др.

**Публикации.** По теме диссертации опубликованы 23 работы, из которых 3 статьи в рецензируемых научных журналах, 20 работ в сборниках научных конференций различного уровня и других сборниках научных трудов.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, трех глав, выводов и списка литературы. Общий объем составляет 158 страниц, 46 рисунков. Библиография включает 134 названий.

## СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

**Во введении** обосновывается актуальность темы исследования, сформулирована цель работы, определены конкретные научные задачи.

**В первой главе** представлен литературный обзор по современным проблемам переноса заряда в тонких пленках несопряженных полимеров. Рассмотрена сущность метода термостимулированного тока, и представлены результаты применения данного метода, для оценок параметров различных полимерных материалов.

**Во второй главе** приведены характеристики объекта исследований, методики приготовления образцов и проведения измерений, анализ ошибок измерений.

**В параграфе 2.1** описывается объект исследования – полидифениленфталид (ПДФ), относящийся к полимерам класса полиарилефталидов.

**В параграфе 2.2** описывается методика измерения кривых термостимулированного тока и экспериментальная установка, применяемая в данной работе для измерения ТСТ.

**В параграфе 2.3** описана методика измерения зависимостей вольтамперных характеристик (ВАХ) в термодинамически неравновесном режиме.

**В параграфе 2.4** приводится методика изготовления полимерной пленки. В данном параграфе рассмотрены также методы измерения толщины пленки и методы контроля качества поверхности.

**В параграфе 2.5** описана методика приготовления металлических электродов.

**В параграфе 2.6** приведен анализ ошибок измерений, оценены погрешности измерений и величины доверительных интервалов.

**В третьей главе** описаны результаты исследования пленок полидифениленфталида методом термостимулированного тока и методом вольтамперных характеристик.

**В параграфе 3.1** представлены спектры ТСТ пленок полидифениленфталида (рис. 1), полученные при различных значениях скорости нагревания.

Установлено, что в зависимостях термостимулированного тока можно выделить три характерных участка. Первый – «низкотемпературный», расположенный в диапазоне температур от 170 К до 220 К представляет собой участок незначительного роста тока, сопровождающийся флуктуационными скачками сравнительно небольшой амплитуды. На втором участке – «участке максимума» (от 220 К до 300 К) – наблюдается пик термостимулированного тока. На третьем - «высокотемпературном» участке (от 300 К до 450 К) – наблюдается некоторый спад термостимулированного тока с температурой. При увеличении скорости нагревания вид спектра практически не изменяется, происходит лишь его смещение по температурной шкале в область более высоких температур. Однако в максимуме термостимулированного тока возможно наблюдение такого явления как термостимулированное электронное переключения (ТСЭП), сопровождаемого переходом полимера в высокопроводящее состояние (ВПС).

Условием, необходимым для реализации перехода в высокопроводящее состояние, по-видимому, является наличие достаточно высокой концентрации носителей заряда, которая должна обеспечиваться в течение необходимого для формирования этого состояния промежутка времени.

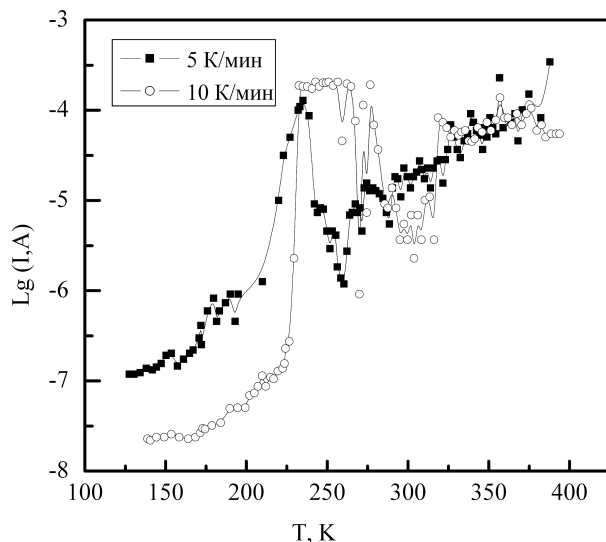


Рис. 1 Спектры ТСТ, измеренные при напряжении 15 В и различных скоростях нагрева. На вставке указаны скорости изменения темпера-

Для оценки глубины ловушечных состояний был проанализирован спектр ТСТ, в котором не был реализован режим термостимулированного электронного переключения. В настоящей работе эти оценки были выполнены по разным методикам. Также был рассчитан эффективный частотный фактор, при этом предполагалось, что имеет место сильный перезахват. Результаты расчетов представлены в таблице 1.

Из данных приведенных в табл.3.1 видно, что все методы расчета в пределах погрешности дают приблизительно одинаковый результат.

Таблица 1

### Параметры ловушечных состояний полидифениленфталида

Способ расчета.	W, эВ	$\omega_0, c^{-1}$
Температурного положения максимума пика	$0,51 \pm 0,05$	$1,64 \cdot 10^9$
Метод Гарлика – Гибсона	$0,53 \pm 0,05$	
Парциальной полуширины пика	$0,53 \pm 0,05$	

Полученные значения энергии активации, позволяют установить расположение ловушечных состояний внутри запрещенной зоны ПДФ. Они должны располагаться на  $\approx 1$  эВ ниже дна зоны проводимости (см. рис 2).

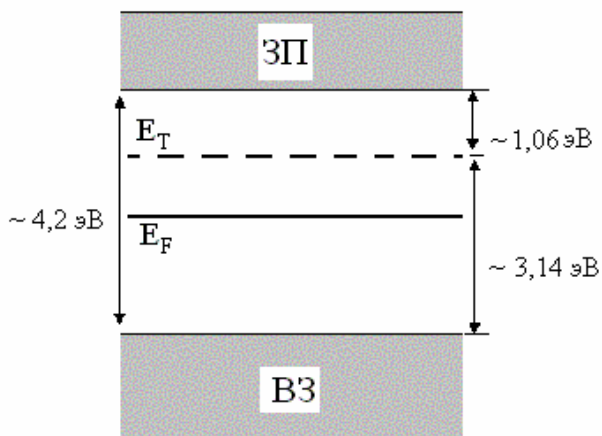


Рис.2 Зонная структура ПДФ.

$E_T$  - уровень ловушек,

$E_F$  - уровень Ферми

**В параграфе 3.2.** представлены результаты по оценке параметров носителей заряда полимера вблизи порога термостимулированного электронного переключения на основе ВАХ, измеренных в термодинамически неравновесном режиме при различных температурах.

Типичные вольтамперные характеристики представлены на рис. 3. Вольтамперные характеристики исследуемых полимерных образцов имеют ярко выраженный нелинейный характер. Форма ВАХ сильно зависит от температуры. При низких температурах (116 К) измерение зависимости затруднено из-за очень малой величины электрического тока, протекающего через образец. Повышение температуры позволяет выделить некоторые общие характерные черты ВАХ. В частности, при низких напряжениях зависимость имеет линейный вид вплоть до напряжений около 0,4 В. При большем напряжении наблюдается переход к сверхлинейной зависимости. Повышение температуры приводит к тому, что ВАХ в этой области напряжений приобретает вид типичный для режима предельного заполнения ловушек (ПЗЛ). Ток в узком интервале напряжений ( $\Delta U \sim 0,2$  В) очень резко возрастает, особенно это хорошо видно при температурах выше 269 К. Дальнейшее увеличение напряжения приводит вновь к переходу к зависимости близкой к квадратичной. В области напряжений от 10 до 12 В наблюдается характерный для режима ПЗЛ практически вертикальный рост тока в узком интервале напряжений с последующим переходом на квадратичную зависимость.

Анализ зависимостей, представленных на рис.3 производился в рамках модели токов ограниченных объемным зарядом (ТООЗ). Рассмотренные зависимости хорошо аппроксимируются функцией вида:

$$I = kU^n \quad (1)$$

В зависимости от значения показателя степени  $n$  на рассматриваемых кривых можно выделить три типичных участка:

I – линейный участок ( $n=1$ ), подчиняющийся закону Ома:

$$I = en_0\mu \frac{U}{L} \quad (2);$$



II – «ловушечный» квадратичный закон ( $n=2$ ), подчиняющийся соотношению:

$$J \approx \theta \varepsilon \mu \left( \frac{U^2}{L^3} \right) \quad (3);$$

III – безловушечный квадратичный закон ( $n=2$ ), описываемый уравнением

$$I \approx \varepsilon \mu \frac{U^2}{L^3} \quad (4).$$

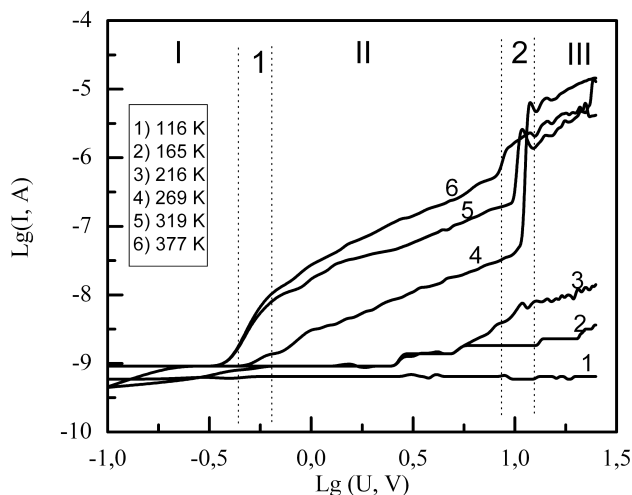


Рис. 3 Влияние температуры на вольтамперные характеристики структуры Cu/полимер/Cu.

Также имеется два участка ПЗЛ: 1 - соответствует переходу между участками I и II, 2 - переходу между II и III. Положение всех участков указано на рис.3. Необходимо отметить, что ПЗЛ 1 возникает при очень низких напряжениях практически сразу после перехода от омического участка к сверхлинейному. Эта точка на ВАХ соответствует напряжению  $U_1$ . Существование такого перехода свидетельствует о наличии в полимере глубоких ловушечных состояний, расположенных ниже уровня Ферми. В то же время, поскольку режим ПЗЛ 1 возникает при сравнительно низких напряжениях, то можно сделать вывод, что эти глубокие ловушечные состояния располагаются в непосредственной близости от уровня Ферми.

Существование второго участка ПЗЛ обусловлено уже наличием в полимерном материале мелких ловушек. При напряжении ( $U_2$ ), характеризующего ПЗЛ 2, соответствующее отношение величин токов, позволяет оценить параметр  $\theta$ , знание которого позволяет рассчитать такие величины как  $n_0$ ,  $\mu$  и  $p_{t,0}$  (концентрация свободных носителей заряда, подвижность носителей заряда и концентрация незаполненных ловушечных уровней) для каждой кривой и выяснить, как изменяются эти величины с изменением температуры.

Результаты оценок представлены в таблице 2. Из данных, приведенных в таблице, следует, что с ростом температуры происходит существенное увеличение концентрации носителей заряда. Это ожидаемый результат, так как условиями эксперимента созданы дополнительные возможности для термической активации ловушек и роста концентрации свободных электронов.

**Параметры инжекционной модели в зависимости от температуры**

Т, К	$\theta$	$U_1, В$	$U_2, В$	$n_0 \cdot 10^{17}, м^{-3}$	$\mu \cdot 10^{-8}, м^2/(В \cdot с)$	$p_{t,0} \cdot 10^{20}, м^{-3}$
269	0.01	0.67	10.5	1.79	8.26	2.79
274	0.11	0.5	10.3	15.2	6.05	2.73
319	0.25	0.40	10	26.9	1.66	2.66
369	0.26	0.40	8	26.9	0.25	2.12
377	0.47	0.24	9.12	29.9	1.57	2.42

Таким образом, в термодинамически неравновесном состоянии при увеличении температуры в присутствии электрического поля происходит увеличение концентрации свободных носителей заряда за счет реализации двух процессов: термоионизации ловушечных состояний и инжекции носителей заряда с электродов в объем полимера. Это в свою очередь способствует возникновению ситуации, при которой снижается подвижность носителей заряда. Если при этом объемный заряд внутри полимерной пленки превысит некоторое критическое значение реализуется эффект термостимулированного электронного переключения.

Кроме того, измерение ВАХ в термодинамически неравновесном режиме, позволило установить наличие двух групп ловушечных состояний в запрещенной зоне полимера: мелких и глубоких, расположенных вблизи уровня Ферми.

**В параграфе 3.3** рассмотрено влияние материала электрода на термостимулированный ток в тонких пленках полидифениленфталаида.

На рис.4 представлены типичные спектры ТСТ, полученные для образцов с различными материалами электродов. Рассмотрим один из спектров на примере образца с хромовыми электродами. На полученной зависимости термостимулированного тока можно выделить три характерных участка. Первый (I) – «низкотемпературный», расположенный в диапазоне температур от 150 К до 220 К представляет собой участок незначительного роста тока, сопровождающийся флуктуационными скачками сравнительно небольшой амплитуды. На втором участке (II)– «участке максимума» (от 220 К до 300 К) – наблюдается пик термостимулированного тока. На третьем (III) - «высокотемпературном» участке (от 300 К до 450 К) – наблюдается некоторый спад термостимулированного тока с температурой.

На образцах с алюминиевыми электродами также наблюдаются указанные участки. Отличие от спектров с хромовыми электродами заключается

в том, что на алюминиевых образцах регистрируемый спектр имеет менее широкий пик ТСТ и на «высокотемпературном» участке спад термостимулированного тока при температуре порядка 350 К меняется на рост.

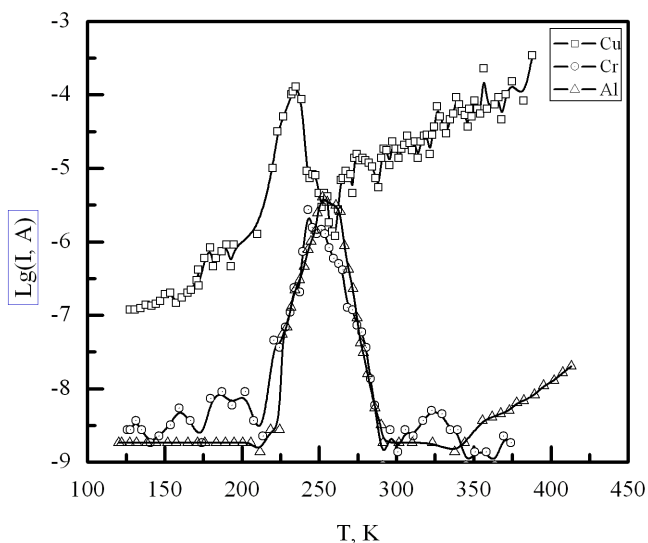


Рис. 4 Спектры ТСТ, измеренные при скорости нагрева 3 К/мин и напряжении 15 В.

Использование медных электродов несколько изменило вид спектра. Во-первых, на образцах с медными электродами темновой ток больше, чем на хромовых и алюминиевых образцах почти на два порядка. Во-вторых, термостимулированный ток образцов медь-ПДФ-медь при достижении определенной температуры начинает непрерывно увеличиваться и пик ТСТ формируется на фоне этого роста. Подобного изменения тока на образцах хром-ПДФ-хром и алюминий-ПДФ-алюминий не наблюдалось. И, в-третьих, при увеличении скорости нагрева образцов с медными электродами в максимуме термостимулированного тока возможен переход полимера в высокопроводящее состояние, т.е. наблюдается эффект ТСЭП. Однако, при этом, не изменился характер зависимости ТСТ от температуры, что означает, что качественное поведение термостимулированного тока одинаково для всех используемых нами образцов.

Описанные различия в спектрах образцов с разными материалами электродов указывают на существенное влияние контакта металл-полимер на спектр ТСТ. При изготовлении рассматриваемых образцов на границе раздела металл-полимер формируется блокирующий электронный контакт для всех трех используемых металлов. С учетом этого инжекция электронов с электрода в полимер будет затруднена наличием потенциального барьера. Величина барьера при этом определяется разностью работы выхода металла  $\phi_m$  и энергией электронного сродства полимера  $\chi$  и составляет  $2,2 \div 2,4$  эВ. На термостимулированных зависимостях образцов с медными электродами явно прослеживается вклад инжекционного тока. Кроме того, высокотемпературный участок термостимулированного тока этих образцов линеаризуется в координатах Шоттки  $\ln(I/T^2)$  от  $1000/T$  (см рис.5). По наклону полученной прямой была рассчитана величина барьера и получено значение  $\approx 0,2$  эВ. Высокотемпературный участок ТСТ образцов с алюминиевыми электродами так

же демонстрирует рост, схожий инжекционному. Расчеты потенциального барьера для этого участка дали значения 0,34 эВ.

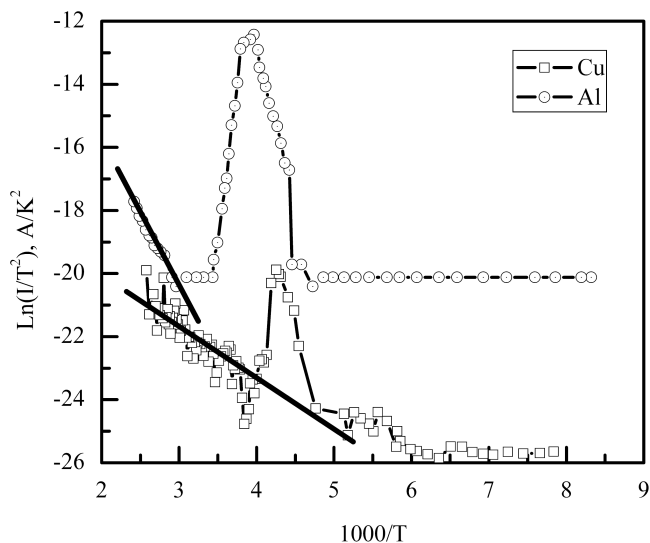


Рис.5 Зависимости термостимулированного тока от температуры в координатах Шоттки

Значения потенциального барьера на контакте медь-полидифениленфталид исследовались в работе [1]. В этой работе транспортные свойства через полимер объяснялись наличием внутри запрещенной зоны последнего узкой зоны когерентного переноса заряда (рис. 6). В этом случае барьер, формирующийся на границе металл-полимер, определяется разницей между положением уровней Ферми контактирующего электрода и энергией ловушечных уровней, образованных вблизи середины запрещенной зоны полимера. Высота барьера составляет величину  $\Delta\phi = \phi_m - \phi_p$ , где  $\phi_m$  и  $\phi_p$  - работы выхода металла и полимера соответственно. Для меди мы получаем значение 0,2 эВ, что коррелирует со значением, полученным экспериментально.

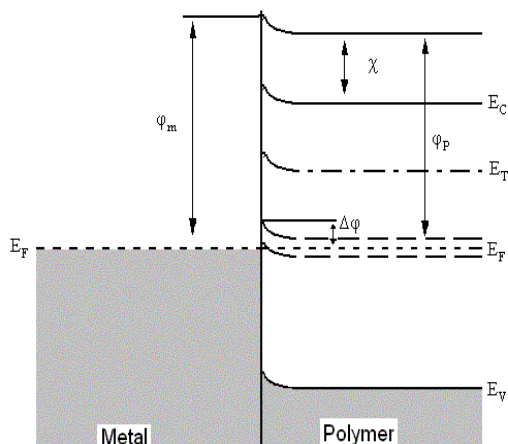


Рис. 6 Зонная диаграмма границы металл полимер:  $E_F$  – уровень Ферми,  $E_C$  – энергия дна зоны проводимости полимера,  $E_V$  - энергия потолка валентной зоны полимера,  $E_T$  - энергия ловушечных состояний,  $\phi_m$  - работа выхода металла,  $\phi_p$  - работа выхода полимера,  $\chi$  - энергия электродного сродства полимера,  $\Delta\phi$  - потенциальный барьер на границе металл-полимер.

Можно предположить, что более высокие темновые токи образцов медь-ПДФ-медь, а так же возрастание тока, начиная с температуры  $\approx 350$  К,

на образцах алюминий-ПДФ-алюминий обусловлены инжекционной составляющей в ТСТ, которая приводит к накоплению объемного заряда, что может привести к переключению образца в высокопроводящее состояние при выполнении определенных условий.

В проделанной работе удалось разделить ток в спектре ТСТ на две составляющие: одну, вызванную термоактивационными процессами в полимере, а другую, связанную с инжекцией заряда с электродов в объем полимера. В исследуемых нами структурах инжекция электронов осуществляется на глубокие электронные ловушечные состояния, расположенные приблизительно в середине запрещенной зоны полимера, и  $\Delta\phi$  в это случае рассчитывается как разность работ выхода материала электрода и полимера.

**В параграфе 3.4** рассмотрено влияние электрического поля на спектр ТСТ полидифениленфталида.

При исследовании методом ТСТ пленок полидифениленфталида была отмечена зависимость наблюдаемых результатов от приложенного электрического поля. На рис.7 представлены кривые ТСТ, полученные на образцах алюминий-ПДФ-алюминий при скорости нагревания 10 К/мин и разных напряжениях на образце.

На полученных зависимостях четко отмечается сдвиг положения максимума пика ТСТ в область более низких температур при повышении напряжения на образце. Влияние величины электрического поля на положение пиков в спектре термостимулированных токов обычно связывают с термической ионизацией ловушек в присутствии электрического поля, известной как эффект Френкеля-Пула.

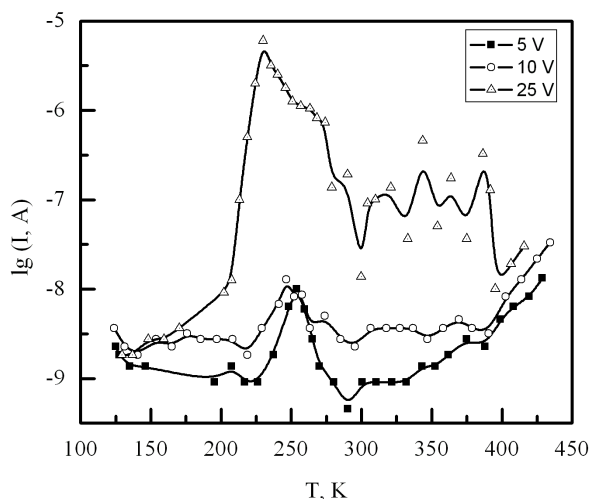


Рис.7 Зависимости термостимулированного тока от температуры при скорости нагревания 10 К/мин и разных напряжениях на образце.

Предполагая, что наблюдаемое в нашем случае уменьшение энергии активации связано с проявлением именно эффекта Френкеля-Пула была рассчитана соответствующая данному уменьшению постоянная Френкеля-Пула.

Результаты расчетов приведены в таблице 3.

Таблица 3

## Оценка коэффициента Френкеля-Пула из двух разных кривых ТСТ

Приложенные напряжения	$\beta_{\text{exper}} \cdot 10^{-5}$ , эВ·(м/В) <sup>1/2</sup>	$\beta_{\text{teor}} \cdot 10^{-5}$ , эВ·(м/В) <sup>1/2</sup>
5 В, 10 В.	2	4.3
10 В, 25 В	2,1	
5 В, 25 В	1,95	

Из данных таблицы 3 следует, что постоянная Френкеля-Пула, рассчитанная экспериментально, более чем в 2 раза отличается от теоретического значения. Поэтому трудно утверждать, что наблюдаемый сдвиг максимума пика обусловлен только эффектом Френкеля-Пула.

Рассмотрим механизм термоэлектронной эмиссии Шоттки, который заключается в понижении потенциального барьера на границе металл-диэлектрик в присутствии электрического поля, что облегчает инжекцию носителей заряда из металла в диэлектрик. Данный механизм описывается следующим соотношением

$$j = A^* T^2 \exp\left(-\frac{\varphi_B - \beta F^{1/2}}{kT}\right) \quad (6)$$

где  $j$  – плотность тока,  $A^*$  – постоянная Ричардсона,  $\varphi_B$  – высота барьера,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура.

Значение постоянной Шоттки ( $\beta$ ) отличается от постоянной Френкеля-Пула в два раза и для полидифениленфталата она равна  $\beta_{\text{ш}} = 2.15 \cdot 10^{-5}$ , эВ·(м/В)<sup>1/2</sup>. Значение этой теоретической постоянной совпадает со значениями, полученными экспериментально, для постоянной Френкеля-Пула из кривых ТСТ и ВАХ.

Таким образом, можно предположить, что в обоих экспериментах в указанных интервалах полей и температур доминирующим механизмом ограничивающим переноса заряда является термоэлектронная эмиссия Шоттки. Данный факт подтверждается и результатами представленными, в предыдущем параграфе, где так же было показано, что при измерении кривых ТСТ большую роль может играть инжекция носителей зарядов из электродов.

**В параграфе 3.5** рассматривалась возможность сканирования ловушечных состояний в запрещенной зоне диэлектрика путем измерения ВАХ в термодинамически неравновесном режиме в разных интервалах температур.

Термодинамически неравновесное состояние образцов заключается в следующем. Во-первых, в процессе измерения температура образца непрерывно изменялась по линейному закону с малой скоростью нагревания ( $\sim 0,5$  К/мин). Во-вторых, при измерении вольтамперной характеристики в полимерную пленку инжектируются электроны, которые могут захватываться на ловушечные состояния последней. Потому измерение каждой следующей ВАХ происходит при начальном состоянии образца с частично заполненными инжекцией ловушками. Данное состояние аналогично началу измерения кривых ТСТ, когда диэлектрик переводится в неравновесное состояние либо фотовозбуждением, либо путем инжекции носителей заряда.

В связи с указанными предпосылками ВАХи должны содержать информацию не только о характере заполнения ловушек, но и о закономерностях их термоионизации. Полученные кривые ВАХ были перестроены в виде зависимостей тока, протекающего через полимерную пленку от температуры при разных напряжениях. Полученные после такого перестроения кривые представлены на рис 8

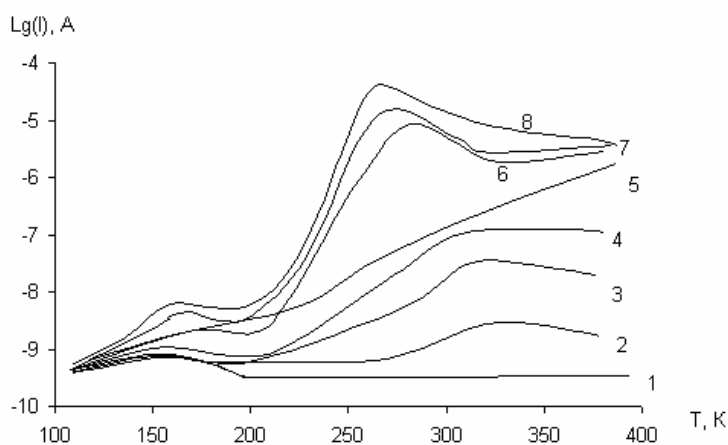


Рис. 8 Зависимость тока, протекающего через полимер, от температуры при различных напряжениях на образце. 1 - 0,1 В; 2 - 0,5 В; 3- 2 В; 4 -5 В; 5 - 10 В; 6 – 15 В; 7 - 20 В; 8 – 25 В.

Данные зависимости внешне напоминают кривые ТСТ. Причем если проводить подобную аналогию, то можно сделать вывод, что в полимерном материале имеются две группы ловушек, которые ответственны за появление двух пиков на кривых. Положение второго пика на рис 8 по температурной шкале совпадает с пиком, наблюдаемым на кривой ТСТ. В связи с этим представляет интерес проанализировать данные кривые в рамках формализма, применимого для термостимулированных токов.

Методом температурного положения максимума пика ТСТ, были рассчитаны соответствующие энергии активации и получены следующие значения. Для первого пика  $E_1 \sim 0,3$  эВ, а для второго  $E_2 \sim 0,5$  эВ. Полученное значение  $E_1$ , судя по всему определяет глубину залегания ловушек относительно уровня Ферми. Второй пик на кривых рис. 8, соответствует второму режиму ПЗЛ на ВАХ, который связан с наличием в образце мелких ловушек, и значение  $E_2$  определяет их положение относительно дна зоны проводимости. Именно с этими ловушками и связано появление пика на кривых ТСТ.

На зависимостях тока от температуры, полученных из перестроения ВАХ, также наблюдается смещение пиков при увеличении поля, подобно то-

му, которое отмечено на кривых ТСТ. При этом следует отметить, что область второго пика претерпевает сдвиг по температурной шкале почти до 100 К, что в пересчете на энергию активации составляет  $\Delta E \approx 0,2$  эВ. Такое большое смещение пика нельзя объяснить лишь увеличением электрического поля, поскольку в случае ТСТ при изменении электрического поля в таких же масштабах, наблюдалось изменение энергии активации лишь на сотые и даже тысячные доли электрон-вольт. Скорее всего, при увеличении поля, меняется положение квазиуровня Ферми и наблюдаемый пик связан уже с другой группой ловушечных состояний. Следовательно, в зависимости от приложенного напряжения, а точнее от начального расположения квазиуровня Ферми, проявляется либо одна, либо другая группы ловушек, которые сдвинуты относительно друг друга приблизительно на 0,2 эВ. В связи с этим можно сделать вывод, что в действительности в полидифениленфталиде существуют не дискретные ловушечные состояния, а они распределены по некоторому закону. В то же время, в этом распределении имеют место характерные максимумы плотности состояний, которые проявляются как некоторые дискретные уровни.

Таким образом, проведение эксперимента по измерению вольтамперных характеристик и последующее перестроение полученных данных в виде зависимости  $I(T)$  позволяет по количеству максимумов на кривой определить количество групп ловушечных состояний внутри запрещенной зоны полимера, а по положению этих максимумов можно оценить положение этих ловушечных состояний.

**В четвертой главе** приведены результаты исследования двух групп статистических сополимеров сополиариленаэфиркетонов (со-ПАЭК) с различным содержанием двух боковых функциональных групп.

**В параграфе 4.1** описан синтез со-ПАЭК.

**В параграфе 4.2** рассмотрены результаты исследования ТСТ сополиариленаэфиркетонов с различным содержанием фталидного фрагмента.

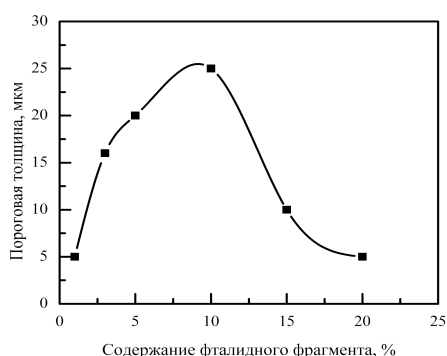


Рис. 9 Зависимость пороговой толщины от концентрации фталидной группы

Перед исследованием сополимеров методом ТСТ они были протестированы на наличие в них эффекта электронного переключения из низкопроводящего состояния в ВПС индуцированного одноосным давлением. В результате для каждого сополимера была определена критическая толщина, при которой переключение возможно.

Результаты измерения пороговой толщины полимерных пленок для эффекта переключения по давлению представлены на рис.9



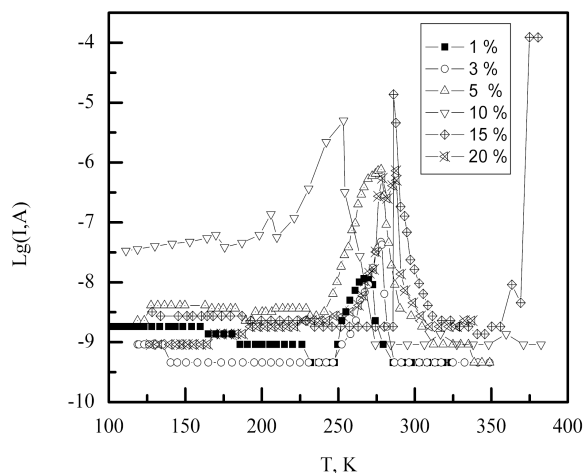


Рис. 10 Спектры ТСТ на образцах с различным содержанием фталидного фрагмента. Напряжение на образце 5 В, скорость нагревания 5 гр/мин.

Хорошо видно, что эта зависимость носит экстремальный характер. Причем минимальные значения тока регистрируются как при минимальной концентрации фталидсодержащего звена, так и при максимальной. Обращает на себя внимание схожесть поведения кривых на рисунках 9 и 11. Экстремум на кривой рис. 11 наблюдается при концентрации фталидсодержащего мономера около 15 %. Таким образом, интенсивность спектров (величина протекающего тока через образец) изменяется с возрастанием концентрации фталидного фрагмента в сополимере, до максимума, а в дальнейшем происходит

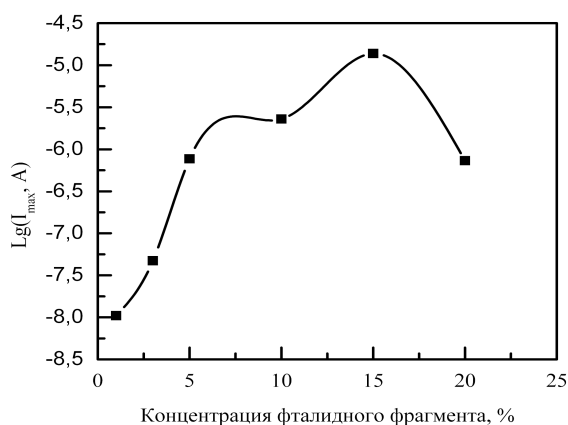


Рис.11. Зависимость тока в максимуме пика ТСТ от концентрации фталидной группы.

Видно, что зависимость имеет экстремальный характер с максимумом толщины, соответствующим концентрации фталидсодержащего сополимера около 10 %.

На рис.10 представлены типичные для исследуемых образцов спектры ТСТ. Для всех полимеров характерно наличие одного широкого пика в области температур от 250 до 300 К.

На рис. 11 представлена зависимость величины термостимулированного тока в максимуме пика от содержания группы с фталидным фрагментом.

уменьшение термостимулированного тока.

Из зависимостей термостимулированного тока от температуры, представленных на рис. 10, следует, что форма полученных спектров схожа, для различных образцов. Тем не менее, имеется отчетливое различие в расположении пика ТСТ. Данный факт может означать, что для каждого образца энергия активации принимает свое конкретное значение

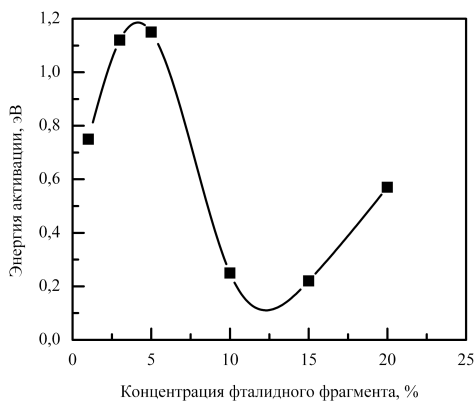


Рис.12 Зависимость энергии активации со-ПАЭК от концентрации ФФ.

Для расчета глубины залегания ловушечных состояний был использован способ Гарлика – Гибсона. Значения энергии активации, полученные для каждого полимера, представлены на рис 12.

Энергия активации сильно зависит от концентрации фталидсодержащих фрагментов. Причем при малых концентрациях энергия активации увеличивается, достигая максимума приблизительно при 5%. Дальнейшее увеличение содержания фталидсодержащего звена приводит к уменьшению этого

параметра. Необходимо отметить, что минимум энергии активации совпадает с максимумом пиков термостимулированного тока (рис.11) и максимумом критической толщины (рис.9). Вероятно, такое поведение параметров можно объяснить на основе представлений о формировании примесных ловушечных состояний по принципу «гость-хозяин» в приближении не взаимодействующих между собой молекулярных компонентов статистического сополимера, используя результаты работы [2]. Согласно [2] глубина электронной ловушки оценивается следующим соотношением:

$$\Delta E = \xi_G - \xi_H + E_p, \quad (7)$$

где  $\xi_G$  – энергия электронного сродства «гостя»;

$\xi_H$  – энергия электронного сродства «хозяина»;

$E_p$  – энергия поляризации.

Энергии электронного сродства не могут зависеть от количественного содержания компонент. Энергия поляризация -  $E_p$  может зависеть от стереометрии молекулярных фрагментов и их поляризуемости, которые могут изменяться в определенных пределах.

Таким образом, на примере статистических сополимеров фталидсодержащих полиариленэфиркетонов, установлено, что изменение состава сополимера, позволяет получить полимерные материалы с изменяемыми в широких пределах электрофизическими свойствами.

**В параграфе 4.3** рассмотрены результаты исследования термостимулированного тока сополиариленэфиркетонов с различным содержанием флуоренового фрагмента.

Исследование флуоренсодержащих сополимеров проводилось по той же схеме, что и в случае фталидсодержащих сополиариленэфиркетонов. Методика экспериментов, а также структура образцов была аналогичной той, что описана в предыдущем параграфе.

На рис.13 представлен график зависимости пороговой толщины сополимеров от содержания в них флуоренового фрагмента.

Типичный вид кривых ТСТ, полученных при исследовании данных сополимеров, представлен на рис 14

На рис.15 и 16 приведены зависимости тока в максимуме пика кривой ТСТ, а так же энергии активации со-ПАЭК с различным содержанием флуореновой группировки от ее концентрации соответственно. Следует отметить, что все зависимости, полученные для со-ПАЭК с флуореновыми группировками от содержания этих группировок имеют осциллирующий характер.

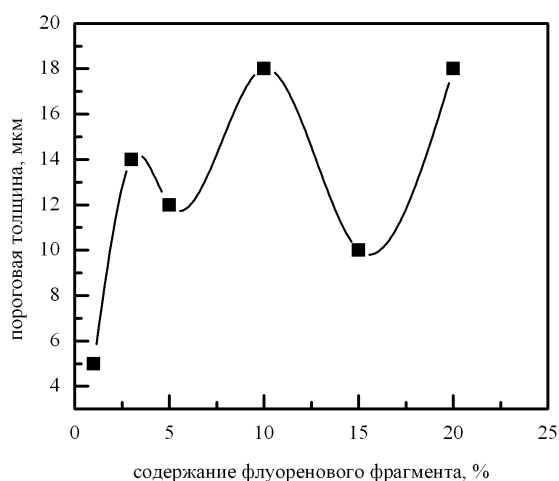


Рис.13 Зависимость пороговой толщины от концентрации флуореновой группы

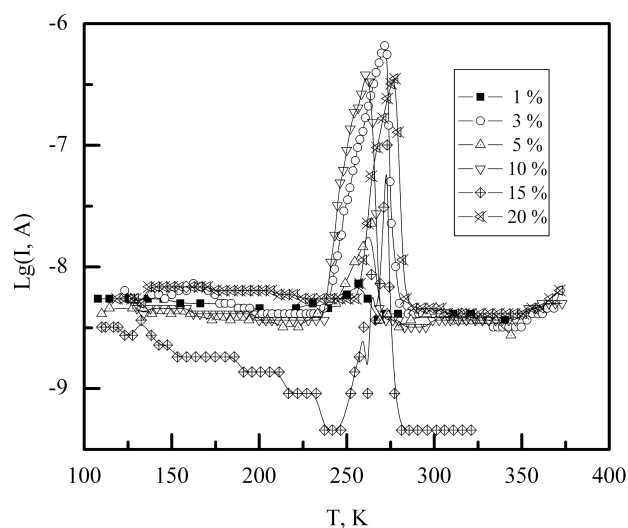


Рис 14 Спектры ТСТ на образцах с различным содержанием флуоренового фрагмента. Напряжение на образце 5 В, скорость нагревания 5 гр/мин.

Для данной группы сополимеров характерно наличие одного широкого пика в области температур от 250 до 300 К. Поведение кривых в областях до пика и после пика совпадают. Лишь для образца с содержанием мономера с боковой флуореновой группой равным 15 % наблюдалось большее снижение тока в предпиковой области и меньшее значение тока в области после пика. Величина тока в области максимума для разных образцов отличалась. Расположение максимума пика разных сополимеров также имеет различия.

Осцилляцию параметров с изменением концентрации флуоренсодержащего мономера трудно объяснить на основе предположений, сделанных в §4.2, для объяснения свойств со-ПАЭК с изменяющимся фталидным фрагментом. В данной группе со-ПАЭК можно отметить, что для сополимеров с содержанием флуореновой группы 1 и 5 %, оцененные параметры близки друг к другу. В то же время, в меньшей степени различаются параметры для остальных сополимеров.

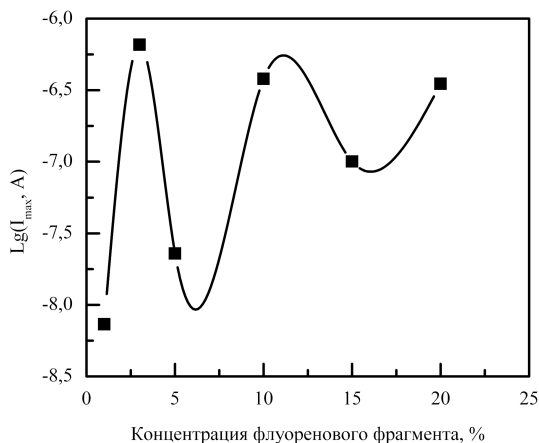


Рис.15 Зависимость тока в максимуме пика ТСТ от концентрации флуореновой группы.

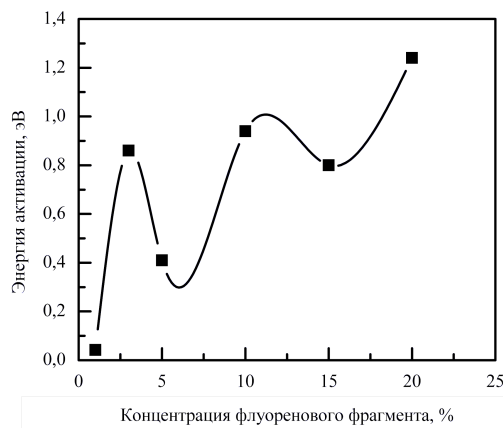


Рис.16 Зависимость энергии активации со-ПАЭК от концентрации флуоренового фрагмента.

Таким образом, можно предположить, что в флуоренсодержащих со-ПАЭК в запрещенной зоне формируются две группы ловушечных состояний. При этом для разных концентраций флуореновой группы доминирует то одна, то другая группа, что и приводит к наблюдаемой осцилляции параметров.

В заключении следует отметить, что несмотря на сложный характер зависимости свойств флуоренсодержащих сополиариленаэфиркетонов, тем не менее, существует возможность управления их свойствами путем варьирования содержания мономера с флуореновой группировкой и тем самым получать сополимер с наиболее оптимальными свойствами для реализации каких-либо проектов.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. В запрещенной зоне полидифениленфталида существуют три группы ловушечных состояний. Одна группа ловушек расположена вблизи уровня Ферми, а две располагаются вблизи дна зоны проводимости.
2. Установлено, что термостимулированный ток содержит две составляющие: инжекционную и термоионизационную.
3. Перенос заряда в системе металл-полидифениленфталид-металл при температурах выше 250 К ограничен, главным образом, величиной барьера, формируемого на границе металл-полимер и описывается механизмом термоэлектронной эмиссии Шоттки.
4. Проведение эксперимента по измерению вольтамперных характеристик при разных температурах в термодинамически неравновесном режиме позволяет производить сканирование ловушечных состояний внутри запрещенной зоны диэлектрика.
5. При исследовании статистических сополиариленаэфиркетонов установлено, что электрические свойства данных материалов существенным образом зависят от наличия и количественного содержания боковых функциональных групп полимера.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Салихов Р.Б., Лачинов А.Н., Бунаков А.А. Перенос заряда в тонких полимерных пленках полиарилефталидов // ФТТ.- 2007.- Т. 49.- В. 1.- С. 179-182
2. Sworakowski J. On the origin of trapping centres in organic molecular crystals // Mol.Cryst. Liq. Cryst. – 1970. – V. 11. – p. 1-11.

## СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Исследование термостимулированных процессов в тонких пленках электроактивных полимеров / А.В. Мошелев, В.Х. Ильясов, А.А. Минахметов, А.Ф. Пономарев, А.Н. Лачинов // Структура и динамика молекулярных систем: Сборник тезисов докладов и сообщений XII Всероссийской конференции - Йошкар-Ола: МарГТУ, 2005. – С.139.
2. Исследование термостимулированных процессов в тонких пленках электроактивных полимеров / А.В. Мошелев, В.Х. Ильясов, А.А. Минахметов, А.Ф. Пономарев, А.Н. Лачинов // Структура и динамика молекулярных систем. Сборник статей. Выпуск XII. Ч. 2. - Йошкар-Ола: МарГТУ, 2005. – С. 58-61
3. Мошелев А.В. Исследование проводимости пленок электроактивных полимеров. / А.В. Мошелев, В.Х. Ильясов // Индустрия наносистем и материалы. Всероссийская конференция инновационных проектов аспирантов и студентов: Материалы конференции. – М.: МИЭТ, 2005. – с. 122–125.
4. Влияние материала электродов на термостимулированные процессы в системе металл-диэлектрик-металл / А.Ф. Пономарев, В.Х. Ильясов, А.Н. Лачинов, А.В. Мошелёв // Материалы Международной научной конференции «Тонкие пленки и наноструктуры», 22-26 ноября 2005г., г. Москва – М.:МИРЭА, 2005, часть 2. – С.89-91.
5. Влияние температуры на вольтамперные характеристики тонких пленок электроактивных полимеров / М.С. Васильев, В.Х. Ильясов, А.В. Мошелёв, А.Ф. Пономарев // Материалы Международной научной конференции «Тонкие пленки и наноструктуры», 22-26 ноября 2005г., г. Москва – М.:МИРЭА, 2005, часть 2. – С.94-96.
6. Ильясов В.Х. Перенос заряда в тонких пленках электроактивных полимеров / В.Х. Ильясов, А.В. Мошелев, А.Н. Лачинов // Информационный бюллетень. Материалы конференции «ВНКСФ-12» 23–29 марта 2006 г. – Новосибирск, 2006. – с. 115–116.
7. Исследование влияния электрического поля на термостимулированное электронное переключение в полимерном полупроводнике / В.Х. Ильясов, А.Н. Лачинов, А.В. Мошелев, А.Ф. Пономарев //Сборник научных трудов Всероссийской научно-практической конференции «Обратные задачи в приложениях» г.Бирск 22-23 мая 2006г. – Бирск: БирГСПА, 2006. - С.8-13.

8. Исследование влияния материалов электродов на спектры ТСТ полиариленфталидов / В.Х. Ильясов, А.Н. Лачинов, А.В. Мошелев, А.Ф. Пономарев // Сборник тезисов докладов и сообщений на XIII Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» 25 июня – 1 июля 2006г. – Уфа: ИФМК УНЦ РАН, 2006. - с. 106.
9. Влияния электрического поля на термостимулированное электронное переключение в полимерном полупроводнике / А.В. Мошелев, А.Н. Лачинов, В.Х. Ильясов, А.Ф. Пономарев // Сборник тезисов докладов и сообщений на XIII Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» 25 июня – 1 июля 2006г. – Уфа: ИФМК УНЦ РАН, 2006. - с. 158.
10. Исследования влияния материалов электродов на спектры ТСТ полидифениленфталидов / В.Х. Ильясов, А.Н. Лачинов, А.В. Мошелев, А.Ф. Пономарев // Структура и динамика молекулярных систем: Сб. статей. Вып. XIII, Ч. I. – Уфа: ИФМК УНЦ РАН, 2006. – с. 371–374.
11. Исследование влияния электрического поля на термостимулированное электронное переключение в полимерном полупроводнике / А.В. Мошелев, В.Х. Ильясов, А.Н. Лачинов, А.Ф. Пономарев // Структура и динамика молекулярных систем: Сб. статей. Вып. XIII, Ч. II. – Уфа: ИФМК УНЦ РАН, 2006. – с. 54–58.
12. Пономарев А.Ф. Влияние электрического поля на термостимулированное электронное переключение в полимерной пленке. / А.Ф. Пономарев, А.Н. Лачинов, А.В. Мошелев // Труды Института механики Уфимского научного центра РАН. Вып. 7/ Под ред. М.А. Ильгамова, С.Ф. Урманчеева, С.В.Хабирова. –Уфа: Изд-во «Гилем», 2007. с. 79-84.
13. Мошелев А.В. Влияние структуры полимера на спектр термостимулированного тока. / А.В. Мошелев, А.Н. Лачинов, А.Ф. Пономарев // Структура и динамика молекулярных систем. Сборник тезисов. Выпуск XIV. - Казань: Казанский государственный университет им. В.И. Ульянова-Ленина, 2007.- с. 155.
14. Влияние структуры полимера на спектр термостимулированного тока. / А.В. Мошелев, А.Н. Лачинов, А.Ф. Пономарев, С. Н. Салазкин, В.В. Шапошникова // Структура и динамика молекулярных систем 2007. Сборник докладов. Выпуск №1. - Казань: Казанский государственный университет им. В.И. Ульянова-Ленина, 2007. с. 208-211.
15. Мошелев А.В. Влияние материала электрода в структуре металл-полимер-металл на спектр термостимулированного тока / А.В. Мошелев, А.Ф. Пономарев, А.Н. Лачинов // Информационный бюллетень. Материалы конференции «ВНКСФ-14» 26 марта–3 апреля 2008 г. – Уфа, 2008. – с. 430–431.
16. Оценка параметров носителей заряда полимера вблизи порога термостимулированного переключения / В.Х. Ильясов, А.Н. Лачинов, А.В. Мошелев, А.Ф. Пономарев // ФТТ. – т. 50, в. 3, с. 547-551.
17. Мошелев А.В. Оценка параметров носителей заряда полимера вблизи порога термостимулированного переключения / А.В. Мошелев, А.Ф. Поно-

- марев // Физика диэлектриков (Диэлектрики - 2008): Материалы XI Международной конференции, Санкт – Петербург, 3 - 7 июня 2008 г. Т.1. – СПб.:Изд-во РГПУ им. А. И. Герцена, 2008, с. 80 – 83.
18. Пономарев А.Ф. Влияние материала электрода в структуре металл - полимер – металл на термостимулированный ток / А.Ф. Пономарев, А.В.Мошелев // Физика диэлектриков (Диэлектрики - 2008): Материалы XI Международной конференции, Санкт – Петербург, 3 - 7 июня 2008 г. Т.1. – СПб.:Изд-во РГПУ им. А. И. Герцена, 2008, с. 108 – 110.
19. Лачинов А.Н. Оценка параметров электрически активных дефектов в полидифениленфталиде / А.Н. Лачинов, А.В. Мошелев, А.Ф. Пономарев // Обратные задачи в приложениях. Сборник статей научно-практической конференции. – Бирск: БирГСПА, 2008, с. 312 – 315.
20. Мошелев А.В. Влияние химической структуры полимера на образование в нем ловушечных состояний / А.В. Мошелев, А.Н. Лачинов, А.Ф. Пономарев // Сборник трудов VI Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», Санкт – Петербург, 7 – 9 июля 2008 г. – СПб.: Изд-во Политехнического университета, 2008, с. 62 – 63.
21. Лачинов А.Н. Влияние материала электрода в структуре металл-полимер-металл на спектр термостимулированного тока / А.Н. Лачинов, А.В. Мошелёв, А.Ф. Пономарев // ФТТ. - 2009 – т. 51, в. 3. – с. 590-595.
22. Новые возможности эффективного влияния на транспорт зарядов во фталидсодержащих полиариленаэфиркетонах / А.Ф. Пономарев, А.В. Мошелев, В.Х. Ильясов, А.Н. Лачинов, С.Н. Салазкин, В.В. Шапошникова, Д.С. Шарапов, В.М. Корнилов // ВМС А. – 2009. – в. 51. - №7. – с. 1-6.
23. Пономарев А.Ф. Исследование влияния электрического поля на термостимулированное электронное переключение в тонких пленках полидифениленфталида / А.Ф. Пономарев, А.В. Мошелев // Физика молекул и кристаллов: Сборник статей. –Уфа, 2009, с 72-80.

