

На правах рукописи

РАХМЕЕВ РУСТАМ ГАБДУЛШАГИТОВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК
ЭЛЕКТРОАКТИВНЫХ ПОЛИМЕРОВ КЛАССА
ПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДОВ ВБЛИЗИ ПОРОГА ЗАРЯДОВОЙ
НЕУСТОЙЧИВОСТИ

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Уфа – 2008

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
Никитенко Владимир Роленович

Доктор физико-математических наук,
доцент
Юмагузин Юлай Мухаметович

Ведущая организация: Институт физической химии и
электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН

Защита состоится « » 2008г. в 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 « » 2008г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат физико-математических наук

Ломакин Г.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В последнее время транспорт носителей зарядов в органических материалах интенсивно исследуется как экспериментально, так и теоретически. Одним из перспективных объектов исследований является новый класс полимеров – полиариленфталидов. Эти полимеры, обладая несопряженной системой π -электронов, отличаются нетипичными электрофизическими характеристиками, приводящими к возникновению высокой металлоподобной проводимости без использования методов химического допирования. Известно несколько методов генерации металлоподобного состояния в полимерах с помощью одноосного давления, электрического поля, термоионизации объемных ловушек, и т.д. Существует ряд моделей, которые в той или иной степени объясняют это явление. Однако ни одна из них не объясняет как всю совокупность явлений приводящих к высокой проводимости в широкозонном органическом материале, так и природу высокой проводимости. Проблема заключается в том, что высокая электропроводность возникает в полимере, имеющем большую около 4 эВ ширину запрещенной зоны. По всем признакам это диэлектрические материалы, проводимость в которых возможна по локализованным состояниям в запрещенной зоне. Однако хорошо известно, что такая электропроводность ограничена по своей величине и должна носить активационный характер. В то же время в известно, что в материалах типа полидифениленфталида проводимость достигает значений сравнимых с проводимостью металлов не только по величине, но и по характеру температурной зависимости. До настоящего времени практически отсутствует информация об электронных состояниях в запрещенной зоне полимерного материала ответственных за возникновение высокой проводимости. Очевидно влияние границ раздела метал/полимер, полимер/полупроводник и полимер/полимер и параметров потенциального барьера на эффективный транспорт носителей зарядов в полиариленфталидах. Однако вопрос этот не изучен. Также до сих пор остается непонятным физический смысл пороговой толщины полимерной пленки - толщины, при которой эффекты электронного переключения исчезают, а высокая электропроводность не возникает. Эти вопросы приобретают особую значимость в связи с масштабным использованием органических материалов, в частности, полимеров в различных электронных элементах и устройствах. Например, таких как физические и химические датчики, полимерные батарейки, электролюминесцентные приборы, диоды, транзисторы и другие.

Цель работы. Диссертационное исследование посвящено экспериментальному исследованию особенностей транспорта заряда в

структурах металл (полупроводник)/полимер/металл как поперек так и вдоль полимерной пленки в предпереходной в высокопроводящее состояние области, а также исследованию электрооптических свойств в структуре полупроводник/полимер/полупроводник.

Для осуществления указанной цели ставились следующие задачи:

1. Создание экспериментальной установки для температурных исследований проводимости структур металл(полупроводник)/полимер/металл .
2. Исследование температурных и полевых зависимостей проводимости в структурах металл/полимер/полупроводник
3. Создание экспериментальной установки для исследований оптических свойств полимеров методом модуляционной спектроскопии.
4. Исследование влияния тока протекающего через образец на оптические свойства полимерного образца.
5. Исследование влияния избыточного давления на дрейфовую подвижность носителей заряда в пленках полидифениленфталида.
6. Разработка и изготовление образцов для исследования проводимости вдоль границы раздела двух полимерных пленок
7. Исследование температурных и полевых зависимостей проводимости вдоль границы раздела двух полимерных пленок

Научная новизна.

Впервые экспериментально обнаружено существование электронных состояний расположенных в запрещенной зоне полимера ответственных за транспорт носителей заряда тонких пленках ПДФ.

Показано, что при определенных условиях потенциальный барьер на границе раздела металл/полидифениленфталид определяется как разница работ выхода электрона металла и полимера, а не как разница между работой выхода металла и энергией электронного сродства полимера.

Установлено, что в полимерных образцах, имеющих толщину больше критической, механическое давление не приводит к смене основных носителей заряда, в противоположность тому, как это происходит при толщинах меньше или сопоставимых с критической.

Установлена возможность формирования транспортного слоя вдоль границы раздела двух полимерных пленок, обладающего аномально высокой подвижностью носителей зарядов.

Защищаемые положения:

1. Потенциальный барьер на границе раздела металл/полидифениленфталид определяется как разница работ выхода электрона металла и полимера.
2. Методом модуляционной спектроскопии показано существование электронных состояний в запрещенной зоне полимера, ответственных за транспорт носителей заряда.

3. На границе раздела двух полимерных пленок возможно формирование двумерного слоя, обладающего повышенной по сравнению с объемной электропроводностью.

Практическая ценность работы заключается в том, что продемонстрирована возможность эффективного управления проводимостью вдоль границы раздела двух полимерных пленок путем допирования органическими и неорганическими низкомолекулярными соединениями. Высокая селективность и чувствительность метода может быть использована для разработки наноразмерных химических датчиков. Полученные результаты могут быть использованы при создании теоретической модели переноса заряда в пленках несопряженных полимеров.

Апробация работы. Основные результаты работы были апробированы на различных конференциях, в частности:

Международная научно-техническая конференция «Тонкие пленки и наноструктуры» (Москва Россия 2005);

XII Всероссийская научная конференция «Структура и динамика молекулярных систем» (Йошкар- Ола Россия 2005);

XII Всероссийская научная конференция студентов физиков и молодых ученых (Новосибирск Россия 2006);

2nd International Workshop on Modulation Spectroscopy of Semiconductor Structures (Wroclaw Poland 2006);

V Уральская научно-практическая конференция «Современные проблемы физики и физико-математического образования» (Россия Уфа 2006);

V Международная конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» (Санкт- Петербург Россия 2006);

V Всероссийская конференция «Фундаментальные проблемы физики полупроводников и источников света» (Саранск Россия 2007);

XIV Всероссийская научная конференция студентов физиков и молодых ученых (Уфа Россия 2008);

XI Международная конференция «Физика диэлектриков» (Санкт- Петербург Россия 2008)

VI Международная конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» (Санкт- Петербург Россия 2008);

и др.

Публикации. По теме диссертации опубликованы 19 работ, из которых 4 статьи в рецензируемых научных журналах, 15 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 130 страниц, 47 рисунков. Библиография включает 104 названия.

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 при приложении внешних воздействий (влияние одноосного механического давления, температурная зависимость). Рассмотрены особенности переноса зарядов в органических материалах и основные модели транспорта носителей зарядов.

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 изготовления экспериментальных образцов. Для измерений в различных экспериментах были использованы многослойные образцы типа «сэндвич»: ITO(смесь окислов индия и олова на поверхности SiO₂)/ полимер /ITO, Si/SiO₂/полимер/металл, ITO/полимер/фотогенерационный слой/металл, и образцы со встроенными электродами.

Приготовление экспериментальных образцов структурой ITO/ полимер /ITO осуществлялось следующим образом: на одну из стеклянных пластин, покрытых прозрачным электропроводящим слоем ITO, методом центрифугирования наносился раствор ПДФ в циклогексаноне. Далее образец выдерживали на воздухе при комнатной температуре 20-30 минут, затем при температуре 150°C в течение 40-60 минут для полного удаления растворителя из полимерного образца. После чего к пленке механически прижимался второй ITO электрод

Для измерения температурных зависимостей проводимости использовались образцы со структурой типа «сэндвич» полупроводник/полимер/металл. На пластину легированного кремния, с нанесенным слоем алюминия с одной стороны и естественным окислом с другой, методом центрифугирования, последующего высушивания и отжига, наносилась полимерная пленка. Затем методом термического вакуумного напыления наносился металлический электрод. В качестве материала электродов использовалась медь.

Для измерения проводимости вдоль границы раздела полимер/полимер образцы готовились следующим образом. На стеклянную подложку методом центрифугирования носилась полимерная пленка. Затем методом термического вакуумного напыления через теневую маску наносились металлические электроды. В качестве материалов для электродов использовались медь и алюминий. Далее методом центрифугирования наносился верхний слой полимера.

Для измерения подвижностей носителей зарядов времяпролетным методом использовались многослойные образцы со структурами ИТО/полимер/фотогенерационный слой/металл. Изготовление образцов было выполнено по следующей методике: на стеклянную пластину с прозрачным электропроводящим слоем ИТО методом центрифугирования наносилась пленка полимера. Далее методом термического вакуумного напыления наносились фотогенерационный слой (фталоцианин меди) и верхний металлический электрод.

В параграфе 2.3. описана экспериментальная установка для измерения спектров электропоглощения.

В параграфе 2.4. приведена методика измерений температурных зависимостей проводимости в диапазоне температур 80-300К.

В параграфе 2.5. описана методика измерения зависимостей вольтамперных характеристик (ВАХ) от влажности.

В параграфе 2.6. описана методика измерения подвижности носителей зарядов времяпролетным методом.

В параграфе 2.7. приведен анализ ошибок измерений, оценены погрешности измерений и величины доверительных интервалов.

В третьей главе описаны результаты исследования влияния электрического тока на оптические свойства пленок полидифениленфталида методом модуляционной спектроскопии. Представлены результаты исследований температурных зависимостей в различных экспериментальных структурах. Также рассмотрено влияние избыточного давления на подвижность носителей заряда.

В параграфе 3.1. представлены модуляционные спектры электропоглощения пленок полидифениленфталида (рис. 1), полученные при различных значениях амплитуды модулирующего напряжения.

Установлено, что спектры состоят из двух полос, максимумы которых расположены в области 490 – 510 нм и 590 – 600 нм. В частности, при величине модулирующего напряжения 0,5V максимум красной полосы соответствует 2eV (590 нм), максимум зеленой 2,3eV (500 нм) соответственно. Увеличение напряжения приводит к изменению формы полос и положению их максимумов. При напряжении 0,8V интенсивность красной полосы незначительно уменьшается, а положение же максимума смещается в длинноволновую область. Интенсивность зеленой полосы возрастает, положение максимума смещается также в длинноволновую часть спектра. При дальнейшем увеличении напряжения (1V) интенсивность и положение красной полосы практически не меняются. Форма и интенсивность зеленой полосы меняются существенно, происходит смена полярности сигнала, и появляются дополнительные сателлиты. Последнее свидетельствует об изменении фазы регистрируемого сигнала.

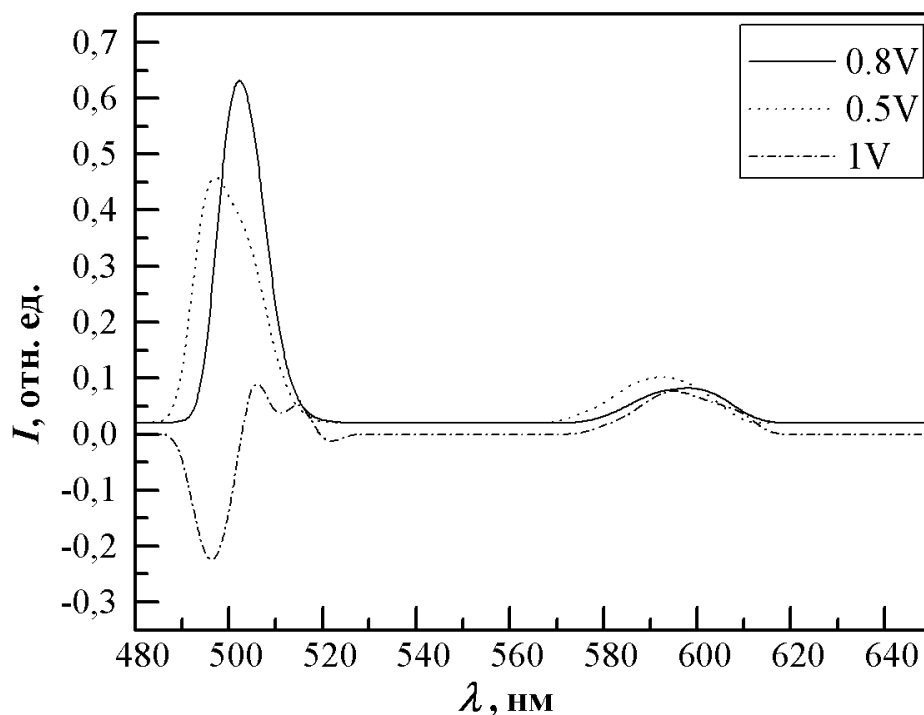


Рис. 1 Модуляционные спектры электропоглощения при различных значениях приложенного напряжения (указанны во вставке)

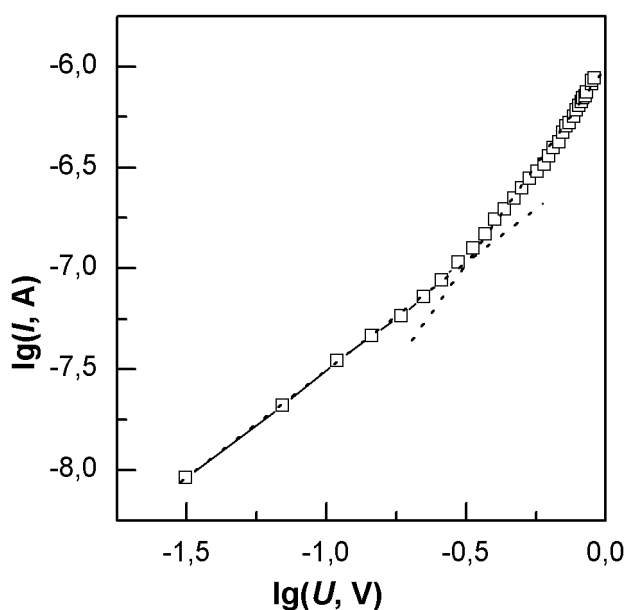


Рис. 2 Вольтамперная характеристика структуры ИТО/полидифениленфталид/ИТО.

Наличие максимумов поглощения в области запрещенных энергий ($E_g \sim 4.2\text{eV}$) может свидетельствовать об изменении электронной структуры полимерного материала.

Для анализа характера данного изменения были привлечены ВАХ исследуемой структуры в диапазоне напряжений, используемых в оптическом эксперименте. Типичная ВАХ ИТО/полимер/ИТО образца представлена на рис. 2 и она имеет нелинейный вид. Эту зависимость можно аппроксимировать степенной функцией вида $I \approx U^n$. В этом случае ВАХ можно разделить на две области: линейную с $n = 1$ при малых напряжениях и квадратичную с $n = 2$ при больших.

Интерпретация полученных ВАХ проводилась в рамках модели инжекционных токов, ограниченных объемным зарядом (ТООЗ) [1]

Проведенный анализ ВАХ показал, что возбуждение модуляционного спектра происходит при одновременном протекании инжекционного тока через полимерную пленку. Величина этого тока периодически меняется синфазно с приложенным переменным электрическим полем. Можно предположить, что в такой ситуации влияние эффекта Франца-Келдыша на оптические характеристики полимерного материала невелик. И потому за оптическую модуляцию должен отвечать какой-то другой эффект.

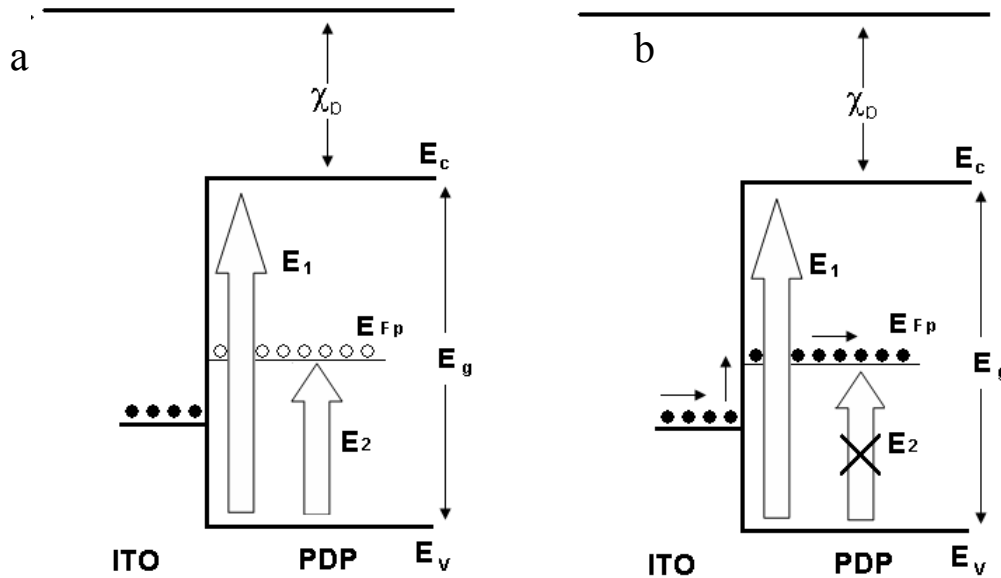


Рис 3 Зонная диаграмма границы раздела ИТО/полимер: E_{fp} –уровень ферми металла, χ_p –электронное сродство полимера, E_c -зона проводимости, E_v -валентная зона, E_1 -переход валентная зона- зона проводимости, E_2 – переход валентная зона- узкая зона транспорта заряда: а- в случае когда состояния свободны, б-заняты.

Если предположить, что модуляция поглощения обусловлена наличием электронных состояний в щели по подвижности полимера (Рис. 3), то эти же состояния должны участвовать и в транспорте заряда, инжектированного в полимер из электродов. Последнее условие выполняется за счет приложения давления к измерительной ячейке. Согласно [2] давление инициирует возникновение узкой зоны транспорта заряда, расположенной вблизи середины запрещенной зоны полимера. Модуляция оптического поглощения возникает в результате изменения заселенности состояний узкой зоны инжектированными носителями заряда.

В параграфе 3.2. рассмотрен модуляционный спектр пленки ПДФ при добавлении примеси (флуоресцеина). Максимумы двух пиков (рис. 4) которого соответствовали 500 и 590 нм. Введение красителя в полимерную пленку позволило провести измерения на более тонких образцах. Совпадение основных особенностей в модуляционных спектрах может говорить о правильном методическом подходе: увеличение оптической плотности за счет увеличения коэффициента поглощения образца.

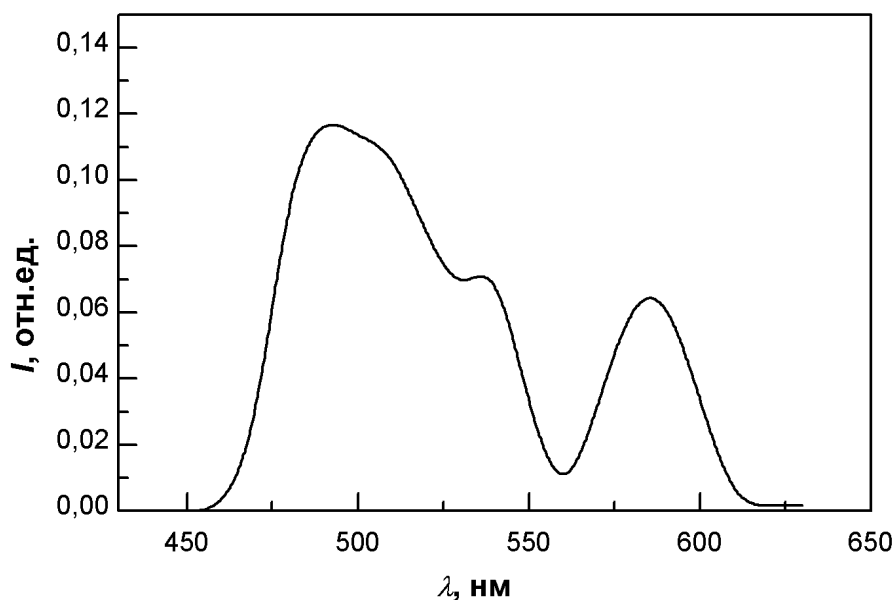


Рис.4. Модуляционный спектр пленки полидифенилфталида при наличии примеси.

Кроме того, правильный выбор концентрации примесных молекул не вносит дополнительных особенностей самого флуоресцеина в модуляционный спектр. Последний факт может свидетельствовать еще и том, что использование акцепторной примеси позволило сохранить основной механизм трансформации зонной структуры полимера. В связи с этим можно предположить, что результатом протекания через образец электрического тока должно быть появление новых электронных (а не дырочных) состояний. Практическое совпадение положения и формы модуляционных спектров подтверждает это предположение, в противном случае спектры должны были бы существенно отличаться.

В параграфе 3.3. представлены вольтамперные характеристики образцов структуры полупроводник/полимер/метал, измеренные при различных температурах и полярностях приложенного напряжения.

На основе измеренных ВАХ были построены зависимости проводимости полимерной пленки от обратной температуры для прямых и обратных токов (рис.5). Зависимости тока от обратной температуры носят экспоненциальный характер с разными энергиями активации на различных участках. Причем, эти энергии различаются при прямом и обратном токах. Анализ кривых позволяет предположить, что, по крайней мере, действуют несколько механизмов переноса заряда, которые можно обнаружить в соответствующих интервалах температур с различными энергиями активации (см. табл. 1). Значения энергии активации зависят также от величины электрического поля

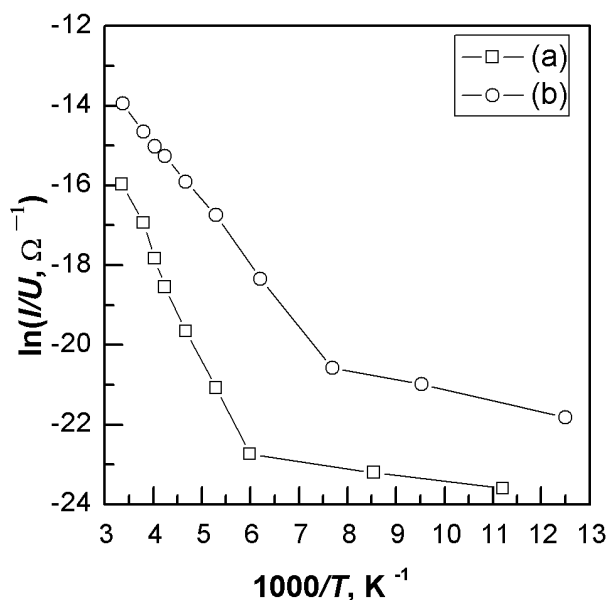


Рис. 5. Зависимость проводимости образцов от обратной температуры для прямых (а) и обратных (б) токов

Табл. 1.

Энергии активации при различных температурах

Т (К)		300-160	300-130	160-90	130-80
Обратный ток	E _{акт} (эВ)	0,24	-	0,014	-
Прямой ток		-	0,13	-	0,021

По-видимому, при высоких температурах в качестве основной составляющей тока выступает ток, связанный с термоэлектронной эмиссией Шоттки. Для подтверждения этого предположения были построены зависимости в координатах: $\ln(I/T^2) - 1000/T$ (рис. 6) при различных напряжениях на образце. Действительно, в этом случае:

$$J = A^* T^2 \exp \left[\frac{-e(\phi_B - \sqrt{eF/4\pi\epsilon\epsilon_0})}{kT} \right], \quad (1)$$

где J – плотность тока, A^* – постоянная Ричардсона, e – заряд электрона, ϕ_B – высота барьера, F – напряженность поля, ϵ – диэлектрическая проницаемость образца, ϵ_0 – электрическая постоянная, k – постоянная Больцмана, T – температура.

Экспериментальные точки, соответствующие обратным токам, лучшим образом аппроксимируются прямыми в указанных координатах. Рассчитанные по этим графикам величины барьеров имеют следующие значения: 0.145 эВ и 0.135 эВ при напряжениях 0.6 В и 0.8 В соответственно для прямых токов. Для обратных токов высота барьера меняется от 0.32 эВ при напряжении 0.8В до 0.35 эВ при напряжении 0.2 В. Видно, что значения барьеров коррелируют со значениями энергии активации, приведенными в табл. 1.

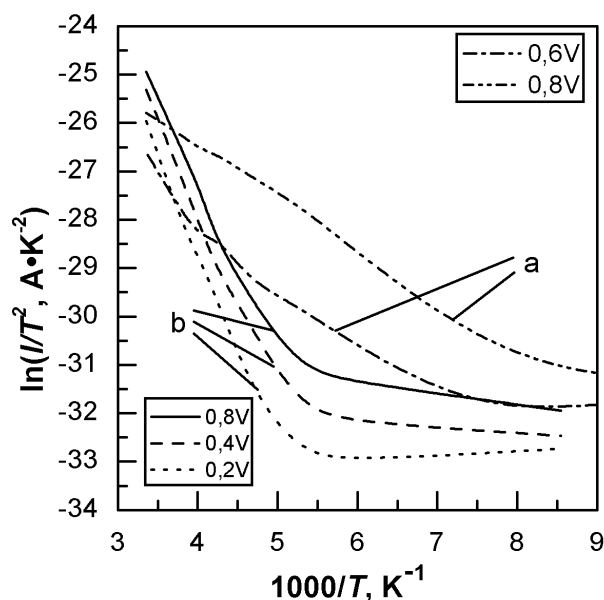


Рис. 6 Зависимости I/T^2 от $1000/T$ для прямых (а) и обратных (б) токов при различных напряжениях на образце (указаны во вставке)

Можно предположить, что при низких температурах возможна реализация прыжкового транспорта носителей заряда по ловушечным состояниям вблизи уровня Ферми. В этом случае зависимость удельной проводимости от температуры имеет вид: $\sigma \sim \exp[-w/kT]$, где w - энергии активации прыжка [3]. В таком случае она составляет величину порядка 0.01 - 0.02 эВ.

Основные результаты данной работы можно объяснить исходя из того факта, что в качестве транспортного слоя исследуемых структур использовался широкозонный полимер, в котором возможен переход из диэлектрического в высокопроводящее состояние. Применение широкозонного полимера не позволяет объяснить рассчитанные значения энергий активации надбарьерным переносом заряда, так как высота барьера в этом случае должна составлять 1 – 2 эВ.

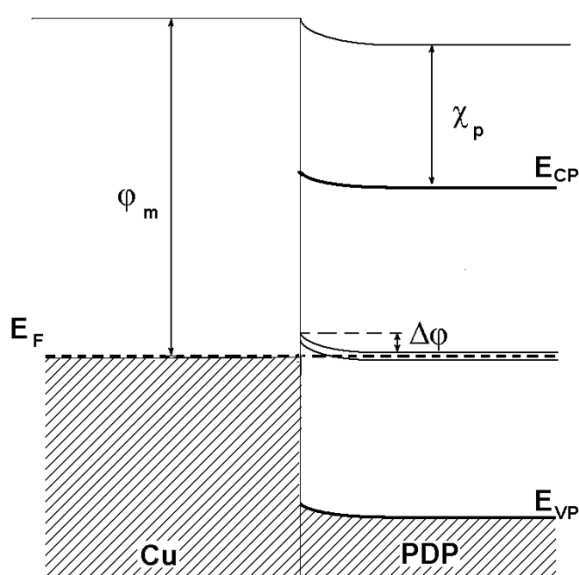


Рис. 7 Зонная диаграмма границы раздела металл/полимер: ϕ_m - работа выхода электронов из металла, E_F - уровень Ферми металла, $\Delta\phi$ - высота барьера, χ_p - электронное сродство полимера, E_{CP} - зона проводимости, E_{VP} - валентная зона.

Скорее всего, барьеры формируются на границах металл/полимер (рис.7) и полимер/полупроводник, причем, высота барьеров определяется разницей между уровнем Ферми контактирующего электрода и положением

ловушечных уровней, образующихся вблизи середины запрещенной зоны полимера. Появление этих уровней обусловлено тем, что избыточный заряд в полимере, возникающий в результате инжекции с электродов, может создавать глубокие ловушечные состояния. В результате этого процесса в запрещенной зоне полимерной пленки вблизи уровня Ферми может быть образована узкая зона ловушечных состояний.

В параграфе 3.4 Рассмотрено влияние избыточного давления на дрейфовую подвижность носителей заряда в пленках полидифениленфталида имеющих толщину больше критической.

На Рис. 8 показана кинетика переходных токов для электронов в структуре ИТО/полимер/фотогенерационный слой/металл при различных величинах избыточного механического давления. Из представленных кривых переходного тока видно, что время пролета носителей заряда зависит от величины одноосного механического давления. Подобная кинетика переходных токов и зависимость времени пролета от величины одноосного механического давления наблюдалась для дырок.

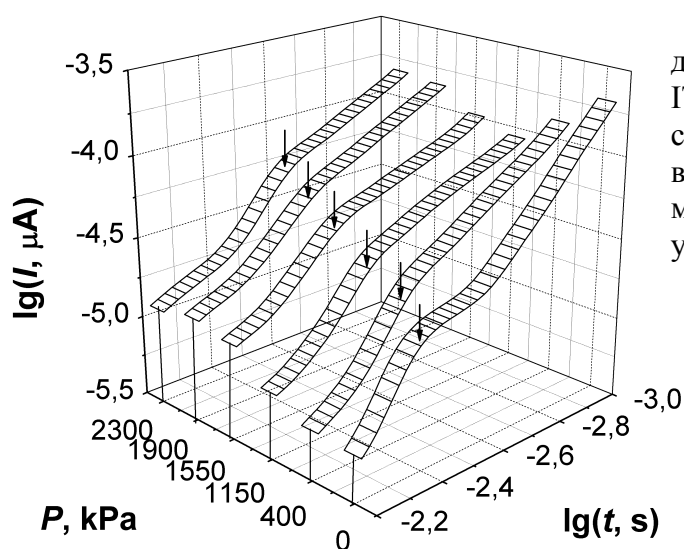


Рис. 8 Кривые переходных токов для электронов в структуре ИТО/полимер/фотогенерационный слой/металл, при различных величинах избыточного механического давления (стрелками указаны времена пролета).

На рис.9 показана зависимость дрейфовой подвижности электронов и дырок, оцененной исходя из значений времен пролета, от величины приложенного давления. Значение дрейфовой подвижности электронов меньше на порядок величины подвижности дырок при отсутствии избыточного давления означает, что основными носителями заряда служат дырки, что типично для полимеров.

При оказании воздействия одноосным механическим давлением подвижности для обоих типов носителей заряда увеличиваются. Причем подвижность дырок, с увеличением давления, растет быстрее, чем подвижность электронов.

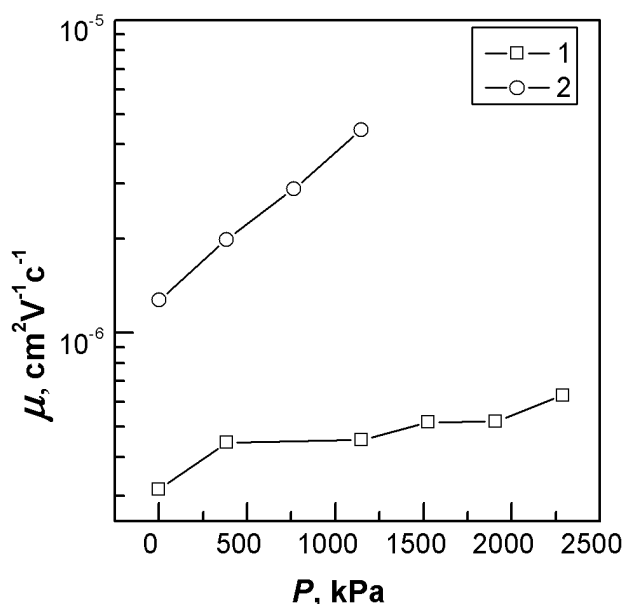


Рис.9. Зависимость электронной (1) и дырочной (2) дрейфовой подвижности от величины избыточного давления на образец.

В ранее проделанной работе [4] по исследованию зависимости дрейфовой подвижности от давления в пленках имеющих толщину меньшую критической, кривые переходного тока ВП эксперимента имели участок плато, за которым следовала медленно спадающая до нуля задержанная часть тока. Подобную кинетику, характерную для недисперсионного (нормального) транспорта, авторы наблюдали во всем диапазоне изменения электрического поля и температуры. Без приложения механического давления подвижность дырок гораздо больше подвижности электронов (см. таб. 2), что согласуется с выше описанным результатом. Однако с увеличением давления подвижность электронов возрастает намного быстрее, чем подвижность дырок.

Таблица 2

		0 Па	≈ 10 ⁶ Па
Подвижность μ см ² /Вс	электроны	6 · 10 ⁻⁶	6,6 · 10 ⁻⁵
	дырки	1,6 · 10 ⁻⁵	3,9 · 10 ⁻⁵

Увеличение эффективной подвижности по мере повышения давления служит признаком формирования новых условий для транспорта заряда в полимерной пленке.

Рост подвижности с увеличением давления объясняется в рамках модели предложенной в работе [5].

Таким образом, в пленочных образцах, имеющих толщину больше критической, имеет место дисперсионный вид транспорта и при приложении механического давления не происходит смены основных носителей заряда, которыми остаются дырки. В то время как при толщинах меньше критической вид транспорта недисперсионный и происходит смена основных носителей заряда с дырок до перехода на электроны после перехода в высокопроводящее состояние.

В четвертой главе приведены результаты исследования транспорта носителей заряда вдоль границы раздела двух пленок полимерных материалов.

В параграфе 4.1. Рассмотрены вольтамперные характеристики образцов с различным количеством полимерных слоев и различным расстоянием между электродами (Рис.10).

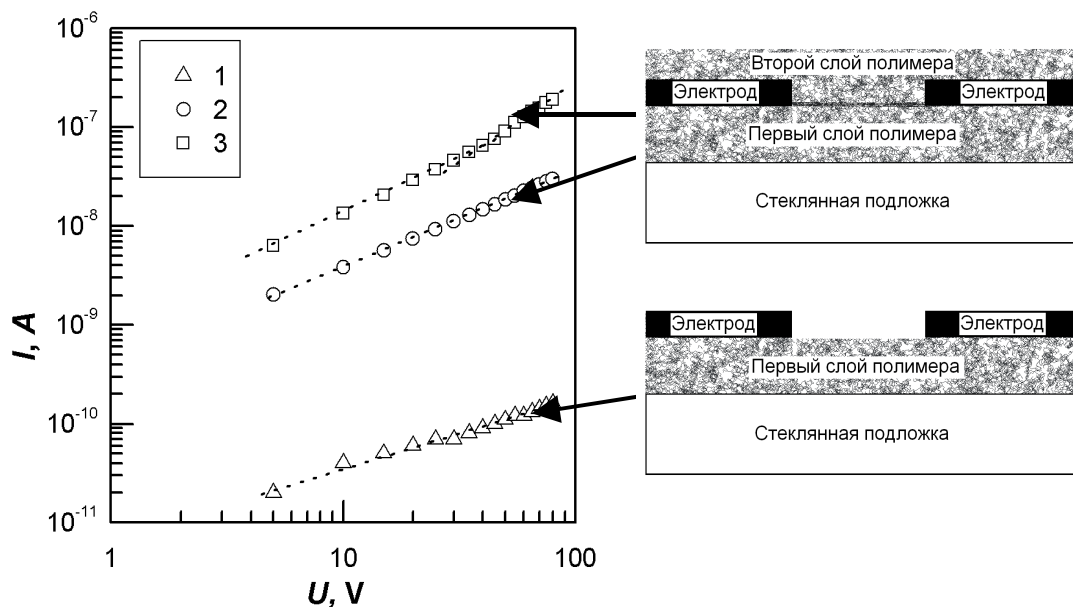


Рис. 10 Вольтамперные характеристики образцов: 1- образец с одним слоем полимера, 2- образец с двумя слоями полимера, расстояние между электродами 60 μm , 3- образец с двумя слоями полимера, расстояние между электродами 30 μm

Кривая 1 соответствует образцу с одним слоем полимера, на поверхности которого нанесены медные электроды. При наличии второго полимерного слоя величина протекающих токов резко возрастает.

Проводимость становится на несколько порядков выше поверхностной проводимости (кривая 3). Увеличение расстояния между электродами приводит к снижению проводимости (кривая 2).

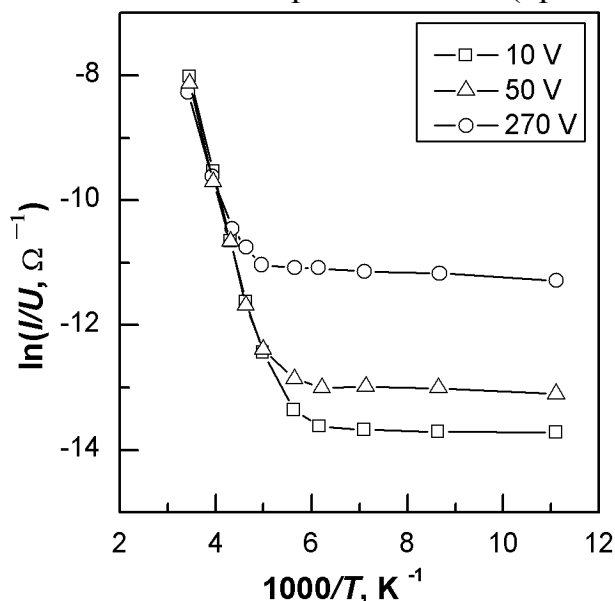


Рис. 11 Зависимости проводимости полимерной пленки от обратной температуры при различных напряжениях (указаны во вставке)

С целью исследования электрофизических свойств двухслойных образцов были измерены ВАХ этих образцов при разных температурах на основе которых были получены температурные зависимости проводимости (Рис. 11).

Очевидно, что в транспорт заряда вносят свой вклад как явления на границе между полимером и металлическим электродом, так и в объеме полимерной пленки. Можно предположить, что ток через интерфейс полимер/металл обусловлен термоэлектронной эмиссией Шоттки.

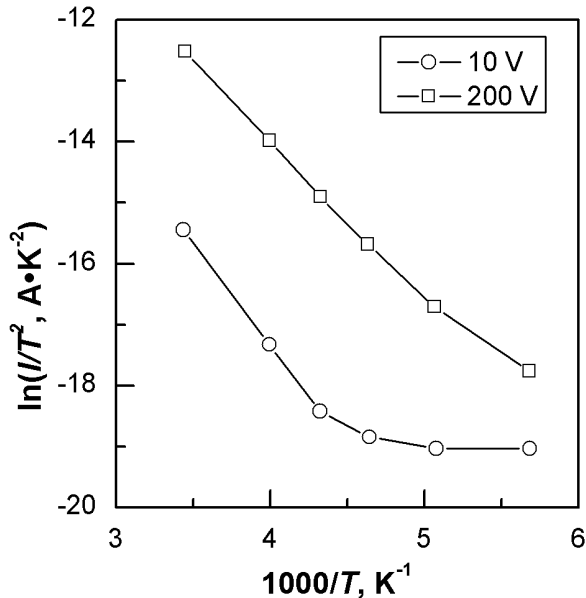


Рис. 12 Зависимости I/T^2 от $1000/T$ при различных напряжениях на образце (указаны во вставке)

Это предположение подтверждается зависимостями построенными в координатах: $\ln(I/T^2) - 1000/T$ при различных напряжениях на образце (см рис. 12). Действительно, в этом случае:

$$J = A^* T^2 \exp \left[\frac{-e \left(\phi_B - \sqrt{eF / 4\pi \epsilon \epsilon_0} \right)}{kT} \right], \quad (2)$$

где J – плотность тока, A^* – постоянная Ричардсона, e – заряд электрона, ϕ_B – высота барьера, F – напряженность поля, ϵ – диэлектрическая проницаемость образца, ϵ_0 – электрическая постоянная, k – постоянная Больцмана, T – температура.

Полученные экспериментальные точки при температурах выше 230К аппроксимируются прямолинейными участками. Рассчитанные по наклонам этих участков энергии активации меняются от 0.32 eV при напряжении 200 V до 0.35 eV при напряжении 10 V. Уменьшение энергии активации с увеличением приложенного напряжения связано с увеличением полевой добавки в вышеприведенной формуле.

При низких температурах, по-видимому, реализуется прыжковый транспорт носителей заряда по ловушечным состояниям вблизи уровня Ферми. В этом случае зависимость удельной проводимости от температуры имеет вид: $\sigma \sim \exp[-w / kT]$, где w – энергии активации прыжка [3], которая согласно нашим оценкам составляет очень малую величину 0.005 eV. При

высоких температурах, скорее всего, происходит термоактивированный заброс носителей заряда на ловушечные уровни с их последующим прыжковым переносом по этим уровням.

Объяснить резкое увеличение проводимости (на два-три порядка) у образцов после нанесения второго полимерного слоя можно следующим образом. По-видимому, на границе раздела полимер/полимер формируется тонкий переходной слой со структурой, отличной от объемной. В результате в этой области локализуются ловушечные состояния с плотностью и глубиной также отличающиеся от объемных значений. Скорее всего, плотность локализованных состояний, приходящихся на граничный слой между двумя полимерными пленками, значительно увеличивается. Эти ловушечные состояния обеспечивают более высокий уровень проводимости и видоизменяют форму ВАХ при протекании тока

Таким образом, исследования, проведенные в настоящей работе, позволяют сделать вывод о возможности формирования транспортного слоя на границе двух полимерных пленок, обладающего повышенной электропроводимостью. Согласно температурным измерениям особенности переноса заряда по этому слою можно охарактеризовать в рамках моделей термоэлектронной эмиссии и прыжкового транспорта по ловушечным уровням.

В параграфе 4.2. приводится оценка подвижности вдоль границы раздела полимер/полимер.

Анализ ВАХ, представленных на рис. 13, в рамках инжекционной модели показал, что они хорошо аппроксимируются функцией вида $I=kU^n$ В зависимости от значения показателя степени n на кривых рис. 15 можно выделить четыре типичных участка.

1. Линейный участок ($n = 1, U < 19V$), подчиняющийся закону Ома
2. Ловушечный квадратичный закон ($n = 2$).
4. Безловушечный квадратичный закон ($n = 2$)
3. Участок ПЗЛ соответствующий переходу между участками 2 и 4. Точка перехода 3-4 на ВАХ соответствует напряжению U_I

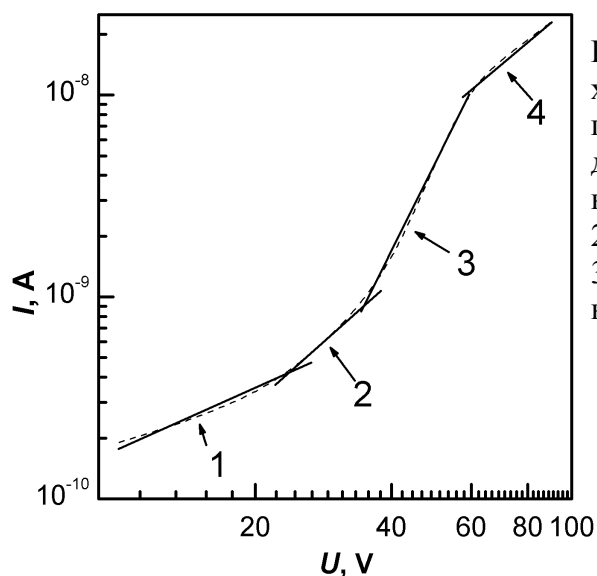


Рис. 13 Вольтамперная характеристика образца имеющего границу раздела полимер/полимер в двойных логарифмических координатах: 1- линейный участок, 2- ловушечный квадратичный закон, 3- участок ПЗЛ, 4- безловушечный квадратичный закон

На основе проведенного анализа была оценена подвижность электронов μ . При оценке использовались следующее соотношение

$$\mu = \frac{jL^3}{\theta \varepsilon \varepsilon_0 U_1^2} \quad (3)$$

Плотность тока j оценивалась исходя из значения тока и площади, через которую протекал ток, площадь в свою очередь рассчитывалась исходя из ширины электродов и толщины транспортного слоя.

Согласно литературным данным, на поверхности пленки, образующейся из смеси двух полимеров, наблюдается преимущественный рост полимера с более разветвленной молекулярной структурой. Вследствие чего граница полимерной пленки представляет собой слой, на котором ответвления этого полимера ориентированы к поверхности.

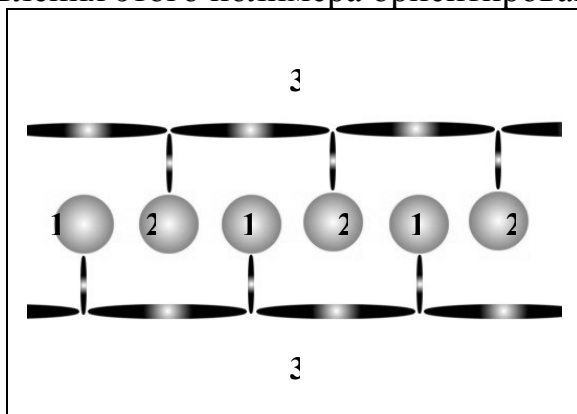


Рис 14 Модельные представления о структуре границы раздела двух полимерных пленок: 1-фталидные группировки на границе первого полимерного слоя. 2-фталидные группировки на границе второго полимерного слоя, 3- основная цепь полимера.

В случае формирования поверхности пленки полидифениленфталида такими ответвлениями могут являться боковые фталидные группировки, которые будут ориентироваться к поверхности образца (Рис.14). При нанесении второго полимерного слоя его фталидные группировки испытывают дополнительное ориентирующее действие поверхности первого слоя. В результате чего возникает квазидвумерный слой плотно упакованных фталидных группировок на границе раздела двух пленок. По-видимому, именно этот слой вносит основной вклад в транспорт носителей заряда вдоль границы двух полимерных пленок.

Оценить экспериментально толщину такого слоя не удалось. В связи с этим, для проведения оценок подвижностей носителей заряда была выбрана величина в десять раз превышающая толщину плотноупакованного слоя фталидных группировок, что составило около 12 нм.

Таким образом подвижность носителей заряда, рассчитанная согласно (3) составила $3.76 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. Полученное значение является чрезвычайно высоким для такого типа материалов. Например, объемная подвижность носителей заряда в пленках ПДФ не превышает $10^{(-7 \div -6)} \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$.

Полученное выше значение подвижности близко к максимальным значениям для органических материалов, в частности для металлоорганических соединений таких как фталоцианины ($\mu \sim 0.4-1 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$). Объяснения этому факту в данной работе не дано, так как требуется дополнительное масштабное исследование.

В параграфе 4.3. Рассматривается влияние допирования на проводимость вдоль границы раздела полимер/полимер.

Было показано, что в качестве допанта можно использовать вещества, содержащие гидроксильную группу. Известно, что они могут взаимодействовать с полимером через С-О группу фталидного фрагмента, образуя слабый комплекс с переносом заряда аналогичный тому, который возникает при взаимодействии с йодом.

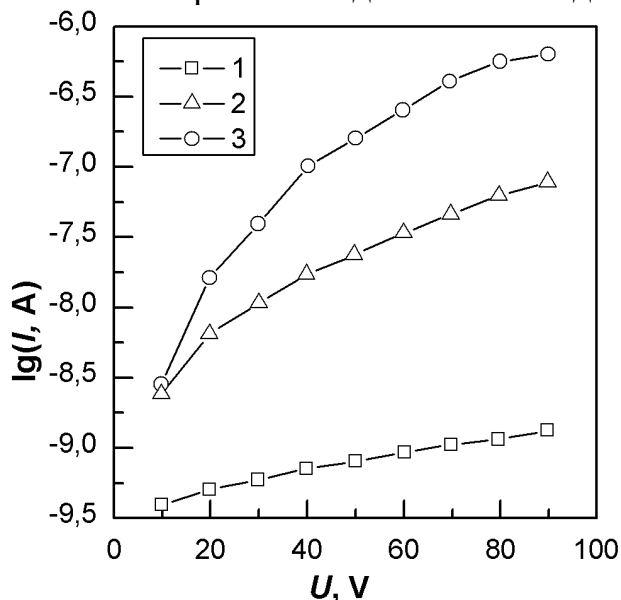


Рис. 15 ВАХ измеренные в различных условиях 1- при относительной влажности 20%, 2- в парах этилового спирта, 3- при относительной влажности 80%.

На Рис.15 представлены ВАХ образца с алюминиевыми электродами измеренные в различных условиях. Кривая 1 соответствует измерению при относительной влажности 20%. При увеличении относительной влажности до 80% (кривая 3) проводимость увеличивалась на 3 порядка. Кривая 2 была получена в парах этилового спирта. В данном случае проводимость отличается на 2 порядка от первоначальной.

В ходе исследований было показано, что увеличение проводимости происходит малой области образца локализованной вблизи границы раздела двух полимерных пленок. Зарегистрировать влияния концентрации паров использованных для допирования веществ на объемную проводимость не удалось. Этот факт можно объяснить, по-видимому, тем, что на границе раздела полимер/полимер возникает квазидвумерная область с высокой концентрацией потенциальных центров переноса зарядов. В качестве таких молекулярных центров могут выступать боковые фталидные группировки полимерных молекул. Их высокая локальная концентрация обусловлена наличием условий на поверхности полимерной пленки, способствующих преимущественной ориентации этих группировок по нормали к поверхности. При наличии двух таких взаимодействующих поверхностей возможна ситуация, при которой боковым группировкам энергетически выгодно сформировать плотно упакованный слой. Вследствие того, что проводимость является прыжковой, повышенная концентрация транспортных центров

приводит к росту вероятности перескока носителя заряда с одного центра на соседний.

Таким образом установлено, что проводимостью вдоль границы раздела двух полимерных пленок можно управлять в широких пределах путем подбора соответствующих допантов.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Появление особенностей в модуляционном спектре электропоглощения в структуре ИТО/ полидифениленфталид /ИТО в области 590 nm обусловлено изменением степени заселенности электронных состояний расположенных в запрещенной зоне полимера при периодической инжекцией заряда из электродов в полимерную пленку.
2. Установлено, что перенос заряда в структуре полупроводник/полимер/металл при низких температурах хорошо описывается прыжковым транспортом по локализованным состояниям, причем при больших напряжениях возникает полевая туннельная эмиссия. При высоких температурах перенос заряда определяется эмиссией Шоттки.
3. Потенциальный барьер на границе раздела металл/полимер определяется как разница работ выхода электрона металла и полимера. При условии, что толщина полимерной пленки меньше некоторой критической.
4. В пленочных образцах имеющих толщину больше критической имеет место дисперсионный вид транспорта и при приложении механического давления не происходит смены носителей заряда, как это происходит при толщинах меньше или сопоставимых с критической, и основными носителями заряда остаются дырки
5. Вдоль границы раздела двух полимерных пленок возможно формирование переходного слоя, обладающего повышенной по сравнению с объемной электропроводимостью. Перенос заряда по этому слою характеризуется аномально высокой подвижностью носителей заряда и высокой чувствительностью электропроводности к допированию.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Ламперт М., Марк П. Инжекционные токи в твердых телах. М.: "Мир". – 1973. – 416 с.
2. Лачинов А.Н., Корнилов В. М., Загуренко Т. Г., Жеребов А. Ю., К вопросу о высокой проводимости несопряженных полимеров // ЖЭТФ.- 2006.- Т.- 129. -В. 4,- С. 728-734
3. Мотт Н., Дэвис Э.. Электронные процессы в некристаллических веществах. Т.1. – М.: Мир.- 1982.- 368 С.

4. Тамеев А. Р., Лачинов А. Н., Салихов Р. Б., Бунаков А. А., Ванников А. В., Подвижность носителей заряда в тонких пленках полидифениленфталида. // Журнал физической химии.- 2005.- Т.79.- В. 12.- С. 2266-2269
5. Nikitenko V. R., Tameev A. R., Vannikov A. V., Lachinov A. N. and Bässler H. Bipolar space charge formation and switching effect in thin polymer films // Applied physics letters. 2008.- V.92.-P. 153307.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Salikhov R. B., Lachinov A. N. and Rakhmeyev R. G. Charge transport study in silicon-polymer-metal structures // J. Appl. Phys.- 2007. -V. 101.- P. 053706
2. Салихов Р.Б., Лачинов А.Н., Рахмеев Р.Г.; О механизмах проводимости в гетероструктурах кремний-полимер-металл // ФТП 2007.- Т. 41.- В. 10 С. 1182-1186
3. Salikhov R. B., Lachinov A. N., Rakhmeyev R. G., Mechanisms of Conductivity in Metal-Polymer-Si Thin Film Structures // Molecular crystals and liquid crystals.- 2007.- V. 468.-P. 85-92
4. Салихов Р.Б., Лачинов А.Н., Рахмеев Р.Г., Транспортный слой на границе раздела двух полимерных пленок // Письма в ЖТФ.- 2008.- Т. 34.- В. 11 С. 88-94
5. Салихов Р.Б., Фаюршин Р.Ф., Рахмеев Р.Г. Измерение спектров отражения тонких полимерных пленок методом модуляционной спектроскопии // Сборник трудов IV Уральской региональной научно-практической конференции, г.Уфа, 2003, с. 84-85.
6. Лачинов А. Н., Салихов Р. Б., Рахмеев Р. Г. Сагитова Ч.Х. . Исследование полимерных пленок методом оптической модуляционной спектроскопии. // Сборник трудов Международной научной конференции «Тонкие пленки и наноструктуры», г. Москва, 2005 с. 75-78
7. Лачинов А. Н., Салихов Р. Б., Бунаков А.А. Рахмеев Р. Г. Наноструктурные гетеропереходы Si/полимер.// Сборник трудов Международной научной конференции «Тонкие пленки и наноструктуры», г. Москва, 2005, с.82-84
8. Лачинов А. Н., Салихов Р. Б., Рахмеев Р. Г. Возможности метода оптической модуляционной спектроскопии при исследовании полимерных пленок на примере тонких пленок полидифениленфталида. // Сборник трудов XII Всероссийской конференции « Структура и динамика молекулярных систем», Йошкар-Ола, 2005, с.11.
9. Лачинов А. Н., Салихов Р. Б., Бунаков А.А. Рахмеев Р. Г. Перенос заряда в наноструктурных гетеропереходах Si/полимер.// Сборник трудов XII Всероссийской конференции « Структура и динамика молекулярных систем», Йошкар-Ола, 2005, с. 15.

10. Рахмеев Р.Г., Юсупов А.Р., Гадиев Р.М., Салихов Р.Б. Исследование транспорта носителей заряда в наноструктурах Si / полимер // Сборник трудов V Уральской региональной научно-практической конференции «Современные проблемы физики и физико-математического образования», Уфа, 2006, с. 37-41.
11. Салихов Р.Б., Лачинов А.Н., Рахмеев Р.Г., Бунаков А.А. О механизмах проводимости в гетероструктурах кремний-полимер-металл // Сборник трудов V Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», Санкт-Петербург, 2006, с. 65-66.
12. Рахмеев Р. Г., Юсупов А. Р., Гадиев Р. М. Перенос заряда в наноструктурах Si/полимер. // Сборник трудов XII Всероссийской научной конференции студентов физиков и молодых ученых, г. Новосибирск, 2006, с.162
13. Lachinov A.N., Salikhov R.B., Rakhmeyer R.G. Electroabsorption modulation spectroscopy of organic semiconductors. In: 2nd International Workshop on Modulation Spectroscopy of Semiconductor Structures, June 29 - July 1, 2006, Wrocław, Poland, Abstract Booklet, P. 41-42.
14. Salikhov R.B., Lachinov A.N., Rakhmeyer R.G. Mechanisms of conductivity in metal - polymer – Si thin film structures. Abstracts of 6th Inter. Conf. Electronic Processes in Organic Materials (ICEPOM-06) Gurzuf Ukraine 2006, P. 46-47.
15. Лачинов А.Н., Салихов Р.Б., Бунаков А.А., Рахмеев Р.Г. Особенности транспорта носителей заряда в гетероструктурах на основе полидифениленфталида и кремния // Сборник трудов кафедры экспериментальной и теоретической физики, г.Уфа, 2006, с. 132-135.
- 16.Рахмеев Р.Г., Лачинов А.Н., Салихов Р.Б., Тамеев А.Р., Дрейфовая подвижность в пленках полидифениленфталида // Сборник трудов VI Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», Санкт-Петербург, 2008, с. 60-61.
17. Салихов Р.Б., Лачинов А.Н., Рахмеев Р.Г., Гадиев Р.М., Транспортный слой на границе раздела полимерных пленок // Сборник трудов VI Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», Санкт-Петербург, 2008, с. 68-69.
18. Тамеев А.Р., Рахмеев Р.Г., Лачинов А.Н., Салихов Р.Б., Ванников А.В. Влияние избыточного давления на дрейфовую подвижность носителей заряда в пленках полидифениленфталида // Сборник трудов XI Международной конференции «Физика диэлектриков», г.Санкт-Петербург, 2008, с. 124-126
19. Гадиев Р.М., Салихов Р.Б., Рахмеев Р.Г., Проводимость вдоль границы раздела двух полимерных пленок // Сборник трудов XI Международной конференции «Физика диэлектриков» г.Санкт-Петербург С. 353-355