

06

## Транспортный слой на границе раздела двух полимерных пленок

© Р.Б. Салихов, А.Н. Лачинов, Р.Г. Рахмеев

Башкирский государственный педагогический университет, Уфа  
Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН, Уфа  
E-mail: salikhov@bspu.ru

Поступило в Редакцию 19 октября 2007 г.

Исследованы электронные транспортные свойства двумерного граничного слоя, образованного двумя пленками органического полимерного материала. Установлено, что электропроводность такого слоя на несколько порядков превышает поверхностную проводимость отдельных пленок, составляющих экспериментальную структуру. Проведенные температурные измерения показали, что перенос носителей заряда вдоль этого слоя характеризуется в рамках моделей термоэлектронной эмиссии и прыжкового транспорта по ловушечным уровням.

PACS: 73.61.Ph, 73.21.Ac

Уникальные свойства неорганических полупроводников реализуются двумя основными путями: легированием акцепторно-донорными примесями и созданием разного рода переходов от одного типа полупроводника к другому и комбинацией таких переходов. В органических материалах уровнем и типом проводимости также управляют, регулируя концентрацию активной примеси. Как правило, для реализации нелинейных свойств, возникающих на контактах, используются структуры гибридного органико-неорганического типа. Так, в [1] исследуется влияние состояния границы раздела между полимером и оксидом кремния в органическом полевом транзисторе на транспортные свойства полимера. Однако редко используют для практических целей контакт двух и более органических слоев для управления транспортом зарядов в таких системах. Известны случаи [2,3] использования контакта полимеров электронного и дырочного типов для управления транспортом заряда через этот контакт. В частности, показано, что переходная область от одного органического материала к другому может характеризоваться

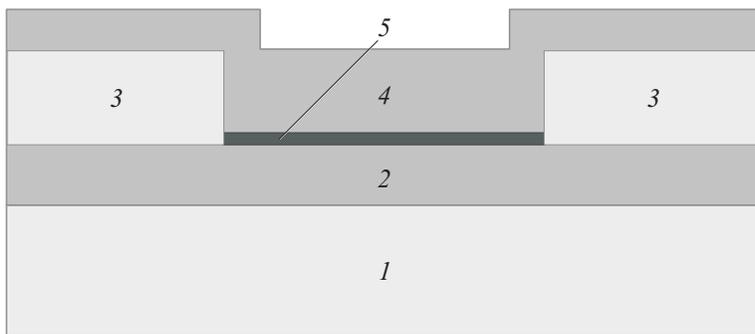
изгибом энергетических уровней, который может создавать локальное изменение плотности объемного заряда.

Свойства приповерхностной области пленочных объектов обычно отличаются от свойств объемного вещества. Это связано с рядом факторов, в том числе наличием избыточной свободной энергии Гиббса на поверхности, а также уменьшением энтропии [4]. Действие энтальпийного и энтропийного факторов приводит к тому, что на поверхности пленки, образующейся из смеси двух полимеров, наблюдается преимущественный рост полимера с более разветвленной молекулярной структурой [5].

Взаимное изменение свойств контактирующих слоев происходит вблизи границы, причем, как правило, это изменение касается не только структуры переходного слоя, но и его электронных свойств. Изменения электронных свойств можно исследовать через измерения транспортных характеристик возникшей двумерной структуры. Исследование транспортных электронных свойств собственно граничных слоев часто затруднено тем, что полимерные материалы обладают относительно высокой собственной проводимостью, которая может шунтировать проводимость граничного слоя. Следовательно, для постановки подобного эксперимента необходимо выбрать полимеры с минимальной электропроводностью, желательнее диэлектрики, так как для исследования изменения проводимости вдоль контактирующих слоев необходимо отсечь ту составляющую тока, которая протекает через объем полимерного материала.

Целью настоящей работы явилось изучение транспорта заряда вдоль границы раздела двух органических материалов. Предполагалось, что изгиб энергетических уровней в этой области должен создать повышенную локальную концентрацию заряда, что должно было отразиться на транспортных свойствах такой двумерной структуры.

В качестве объекта исследования были использованы полимеры класса полигетероариленов — полидифениленфтальиды. Это хорошо растворимые в органических растворителях полимеры, обладающие прекрасными пленкообразующими свойствами [6]. В работе пленки полимеров отливались методом центрифугирования из растворов разной концентрации. Были использованы пленки толщиной до  $1\ \mu\text{m}$ . Контроль толщины осуществлялся с помощью микроинтерферометра МИИ-4. Металлические электроды из Си изготавливались методом вакуумного термодиффузионного напыления. Измерения вольт-амперных

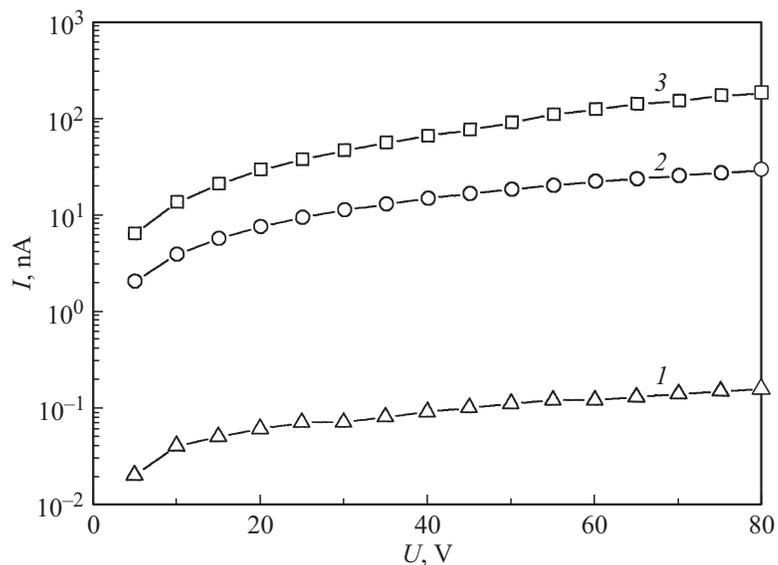


**Рис. 1.** Структура экспериментального образца: 1 — стеклнная подложка; 2, 4 — полимерные пленки; 3 — электроды; 5 — транспортный слой.

характеристик (ВАХ) образцов проводились по стандартной методике. Температурные измерения проводились в диапазоне 90–300 К с помощью криостата, изготовленного на основе сосуда Дьюара. Исследуемая система помещалась в сосуд Дьюара; изменение температуры при этом достигалось изменением положения образца относительно поверхности азота. Температура контролировалась термопарным методом.

Для измерений были приготовлены следующие образцы (рис. 1): на стеклнную подложку 1 наносился первый слой полимера 2 из раствора в циклогексаноне методом центрифугирования, затем через специальную маску на поверхность полимерной пленки термодиффузионным методом в вакууме напылялись медные электроды 3. Расстояние между электродами варьировалось от 30 до 100  $\mu\text{m}$  для различных образцов. Затем на поверхность полученных образцов наносился второй слой полимера 4. Остатки растворителя удалялись из полимерной пленки путем выдержки образца при температуре 150°C в течение 1 h. Для сравнения были изготовлены образцы без второго поверхностного слоя полимера.

Полученные ВАХ представлены на рис. 2. Кривая 1 соответствует образцу с одним слоем полимера, на поверхности которого нанесены медные электроды. Она характеризует поверхностную проводимость полимерной пленки, которая составляет величину порядка 1 pS при 50 V. Приповерхностная проводимость, по-видимому, обусловлена адсорбционным слоем, так как измерения проводились в условиях открытой

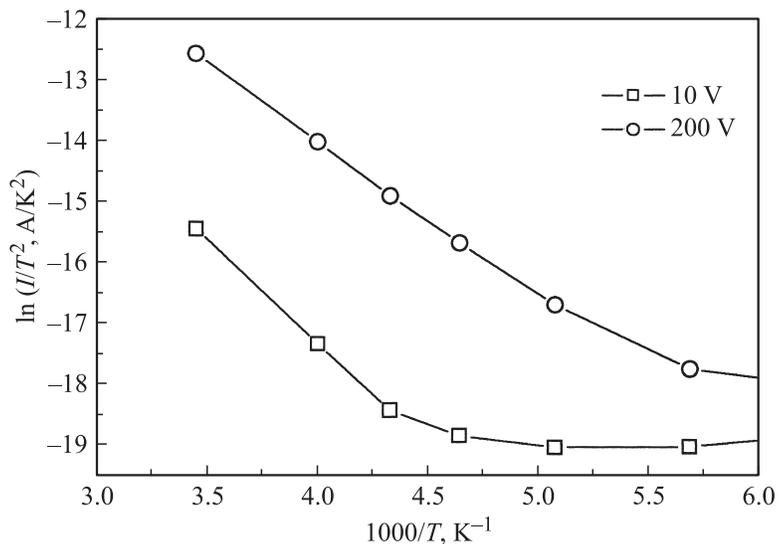


**Рис. 2.** Вольт-амперные характеристики образцов: 1 — с одной полимерной пленкой; 2, 3 — с двумя полимерными пленками и расстояниями между электродами 60 и 30  $\mu\text{m}$  соответственно.

атмосферы и не предпринималось специальных мер по его контролю. Следует отметить, что при расположении электродов между стеклянной подложкой и полимерным слоем проводимость становится менее 1 fS, которая по своему значению ближе к объемной проводимости полимера.

При наличии второго полимерного слоя величина протекающих токов резко возрастает. Проводимость становится на несколько порядков выше поверхностной проводимости и достигает 2 nS при тех же напряжениях и расстоянии между электродами в 30  $\mu\text{m}$  (кривая 3). Увеличение расстояния между электродами до 60  $\mu\text{m}$  приводит к снижению проводимости до 0.3 nS (кривая 2).

С целью исследования электрофизических свойств двухслойных образцов были измерены ВАХ этих образцов при разных температурах. Характеристики имеют слабо нелинейный вид, причем при понижении температуры зависимость величины токов от температуры становится очень слабой и кривые практически накладываются друг на друга.



**Рис. 3.** Зависимости  $\ln(I/T^2)$  от  $1000/T$  при разных значениях приложенного напряжения.

Зависимости тока от обратной температуры носят экспоненциальный характер с разными энергиями активации на различных участках.

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. Для подтверждения этого предположения были построены зависимости в координатах  $\ln(I/T^2) - 1000/T$  при различных напряжениях на образце (рис. 3). Действительно, в этом случае [7]:

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

где  $J$  — плотность тока,  $A^*$  — постоянная Ричардсона,  $e$  — заряд электрона,  $\varphi_B$  — высота барьера,  $F$  — напряженность поля,  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость образца,  $\epsilon_0$  — электрическая постоянная,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура. Полученные

экспериментальные точки при температурах выше 230 К 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, основной вклад в величину тока обусловлен прыжковым транспортом носителей заряда по ловушечным состояниям в объеме полимерной пленки. В этом случае зависимость удельной проводимости от температуры имеет вид  $\sigma \sim \exp[-w/kT]$ , где  $w$  — энергия активации прыжка [8], которая, согласно нашим оценкам, составляет очень малую величину: 0.005 eV.

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 переходный слой со структурой, отличной от объемной структуры. 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.

В работах [9,10] показано, что появление глубоких локализованных состояний в запрещенной зоне полимера может быть связано с захватом избыточного заряда, инжестированного из электродов, на фталидные группы полидифениленфталаида. Можно предположить, что граница раздела полимерных пленок способствует преимущественной ориентации боковых фталидных фрагментов, обладающих заметным дипольным моментом [10]. Такая ориентация приводит к увеличению локальной „двумерной“ концентрации электронных ловушек, которыми являются фталидные группировки, что не противоречит результатам работы [5]. При этом происходит рост плотности локализованных состояний, по которым осуществляется прыжковая проводимость в транспортном слое.

Таким образом, исследования, проведенные в настоящей работе, позволяют делать 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.

## Список литературы

- [1] *Park Y.D., Lim J.A., Lee H.S. et al. // Materials Today. 2007. V. 10. N 3. P. 46.*
- [2] *Avilov I., Cornil J. // Nanomeeting-2007. Minsk, May 22–25, 2007. P. 110.*
- [3] *Vazquez H., Gao W., Flores F., Kahn A. // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 41306(R).*
- [4] *Компанеев А.С. Теоретическая физика. М.: ГИТТЛ, 1957. 563 с.*
- [5] *Schefefold F., Budkowski A., Steiner U. et al. // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. P. 8795.*
- [6] *Салазкин С.Н. // Высокомолекулярные соединения Б. 2004. Т. 46. С. 1244.*
- [7] *Зи С. Физика полупроводниковых приборов. М.: Мир, 1984. Кн. 1. 456 с. (Sze S.M. Physics of Semiconductor Devices. New York: Wiley, 1981).*
- [8] *Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982. Т. 1. 368 с. (Mott N.F., Davis E.A. Electron Processes In Non-Crystalline Materials. Clarendon, Oxford, 1979).*
- [9] *Duke C.B., Fabish T.J. // Phys. Rev. Lett. 1976. V. 37. N 16. P. 1075.*
- [10] *Лачинов А.Н., Загуренко Т.Г., Корнилов В.М. и др. // ФТТ. 2000. Т. 42. В. 10. С. 1882.*