

06

Влияние атмосферы на транспорт дырок в пленках полидифениленфталида

© А.Р. Юсупов, А.Р. Тамеев, А.Н. Лачинов, В.С. Любцов,
А.В. Ванников

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Москва

Башкирский государственный педагогический университет
им. М. Акмуллы, Уфа

E-mail: Azat.yusupov@bk.ru

Поступило в Редакцию 9 августа 2012 г.

Изучено влияние окружающей атмосферы на подвижность дырок в тонких пленках полидифениленфталида. Измерения вольт-амперных характеристик образцов диодной структуры с монополярной проводимостью были выполнены на воздухе и в инертной атмосфере с контролируемой по кислороду и воде средой. Показано, что подвижность дырок, измеренная в инертной атмосфере, превышает не менее чем в 1.5 раза подвижность, измеренную на воздухе.

За последние десятилетия было представлено много работ, посвященных экспериментальному и теоретическому исследованию уникальных электронных свойств широкозонных полимеров [1]. В частности, тонкие пленки класса полиарилениденфталидов при определенных условиях способны проявлять высокую электропроводность, сравнимую с металлической [2,3]. При этом подавляющее большинство экспериментов было выполнено в обычных условиях на воздухе. Присутствие молекул кислорода и воды может сильно влиять на электронные свойства полимеров. Под действием кислорода во многих известных органических материалах (антрацен, поливинилкарбазол, РЗНТ и др.) с электронно-донорным свойством образуются продукты окисления, которые играют роль ловушек [4] и понижают подвижность носителей заряда. В молекуле полидифениленфталида (PDP) присутствуют электронно-акцепторный и донорный фрагменты, поэтому полимер стабилен на воздухе и проявляет биполярную проводимость. В то же время влияние кислорода и влажности на подвижность носителей заряда в PDP до сих пор не было исследовано. Поэтому целью данной работы было

исследование влияние атмосферы на транспорт дырок [5] в пленках PDP. Были изготовлены образцы ITO/PEDOT/PDP/TPD/Al, в структуре которых проводимость обусловлена только транспортом дырок. Здесь слои PEDOT (комплекс поли(3,4-этилендиокситиофена) и полистиролсульфоновой кислоты) и TPD (производный дифенилдиамин) служат в роли буферного слоя.

Образцы изготавливали в следующей последовательности: на стеклянную подложку с ITO (оксид индия и олова) отливали слой PEDOT толщиной ~ 100 nm, который высушивали на воздухе в течение суток и отжигали при температуре 110°C в течение 15 мин. Далее наносили слой PDP из 5% раствора полимера, высушивали на воздухе в течение 45 минут и отжигали при температуре 150°C в течение 45 минут для полного удаления растворителя. Образец помещали в инертную атмосферу (Ar, содержание кислорода 0.2 ppm, содержание H_2O 2 ppm). Далее наносили TPD толщиной 20 nm и алюминиевый электрод толщиной 40 nm методом термического вакуумного напыления. Толщина полученного образца составляла 620 nm.

Измерения на полученных экспериментальных образцах были проведены в инертной атмосфере и на воздухе. В качестве методов исследования были использованы: метод вольтамперных характеристик и метод CELIV (экстракция носителей заряда линейно растущим полем) [6]. Суть метода CELIV заключается в следующем: на образец подают импульс линейно увеличивающегося напряжения и регистрируют переходный ток, создаваемый вытягиваемыми носителями заряда. Кривые переходного тока состоят из двух составляющих: емкостной компоненты $J(0)$, обусловленной геометрией образца и тока экстракции Δj . По максимуму тока экстракции определяют время прихода пакета носителей заряда t_{max} . Для измерения вольтамперных характеристик использовали прецизионный источник измеритель Keithley 2400. Для измерения подвижности методом CELIV использовали генератор пилообразного сигнала и осциллограф Tektronix TDS 340A.

На рис. 1 представлены ВАХ экспериментальной структуры, измеренной на воздухе и в инертной атмосфере. ВАХ заметно отличаются друг от друга в зависимости от условий проведения измерений. Для достижения максимального тока, полученного в инертной атмосфере, необходимо в ~ 4 раза увеличить прикладываемое напряжение на том же образце на воздухе. Для проведения анализа полученных результатов

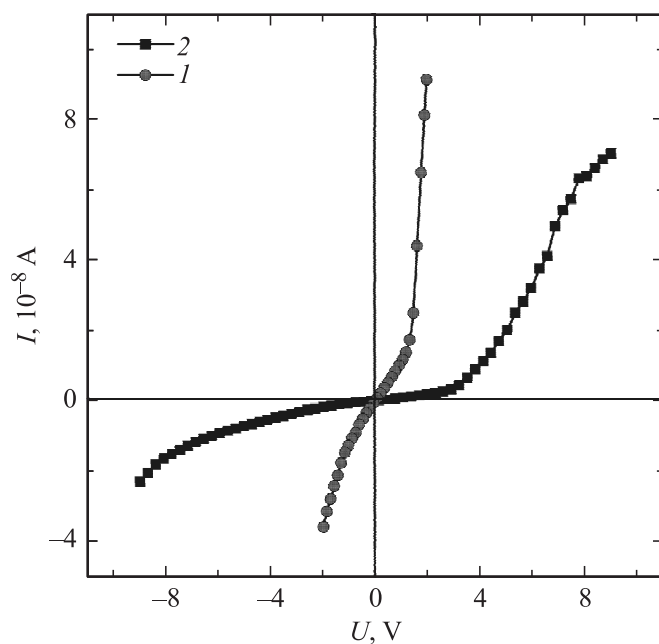


Рис. 1. ВАХ структуры, измеренной в боксе с инертным газом ($\text{H}_2\text{O} \sim 18 \text{ ppm}/\text{O}_2 \sim 16 \text{ ppm}$) (1) и на воздухе (2).

данные вольтамперные характеристики были перестроены в двойных логарифмических координатах (рис. 2).

Проведенный анализ ВАХ (рис. 2) показал, что зависимость тока от приложенного напряжения хорошо аппроксимируется функцией вида $I = k \cdot U^n$. Подобные зависимости можно интерпретировать в рамках инжекционной модели. На ВАХ хорошо различаются два участка с разными показателями степени n : при малых напряжениях показатель равен единице, при больших напряжениях ВАХ сверхлинейная с показателем n , близким к 2.

Напряжение, при котором происходит переход от линейного к сверхлинейному участку соответствует состоянию, когда концентрация термически генерируемых равновесных свободных зарядов становится сравнимой с концентрацией инжектируемых [7]. Этот баланс concentra-

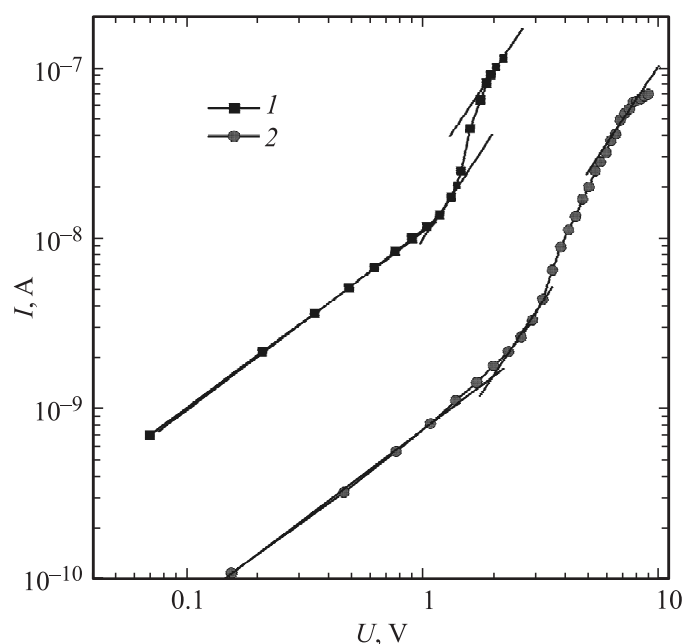


Рис. 2. ВАХ экспериментальной структуры в двойных логарифмических координатах, измеренной в инертной атмосфере (1) и на воздухе (2).

ций позволяет оценить подвижность дырок μ по формуле

$$\mu = \frac{JL^3}{\Theta \epsilon \epsilon_0 U_1^2}, \quad (1)$$

где J — плотность тока, ϵ — относительная диэлектрическая проницаемость, ϵ_0 — электрическая постоянная, Θ — постоянная, определяющая степень заполнения ловушек, μ — эффективная подвижность носителей заряда, L — толщина пленки. Область вертикального участка ВАХ соответствует предельному заполнению ловушек.

В расчетах принимали $\epsilon = 3.4$. В табл. 1 представлены значения напряжений U_1 , подвижности носителей заряда μ и фактора заполнения ловушек Θ .

Таблица 1. Значения подвижности носителей заряда и фактора заполнения ловушек зависимости от атмосферы

U, V	$J, A/m^2$	Θ	$\mu, cm^2/(V \cdot s)$	Environment
1.32	1.82	3.39	$3.22 \cdot 10^{-4}$	Ar
3.22	4.4	5.6	$1.93 \cdot 10^{-4}$	Air

Из полученных результатов (табл. 1) видно, что подвижность, измеренная на воздухе в ~ 3 раза меньше значения подвижности измеренной в инертной атмосфере.

В данной работе был исследован транспорт равновесных (термически генерируемых) носителей заряда. Для того чтобы убедиться в достоверности полученных по инжекционной модели [7] результатов, был использован метод CELIV. Он позволяет провести оценку подвижности равновесных носителей заряда для любого типа используемого материала (проводник, диэлектрик, полупроводник).

На рис. 3 представлены кривые переходного тока, измеренные в инертной атмосфере и на воздухе. Стрелкой показаны максимумы тока экстракции. Для определения расчетной формулы и величины подвижности необходимо определить, к какому типу относится исследуемый материал (к проводникам, диэлектрикам или полупроводникам). Для этого рассматривают три случая.

1. В случае малой проводимости, когда $\tau_\delta \gg t_{tr}$ (или $\Delta j \gg j(0)$). Подвижность носителей заряда определяется непосредственно по максимуму переходного тока CELIV:

$$\mu = K \frac{d^2}{At_{\max}^2}, \quad (2)$$

где $K = 2/3$ для объемной генерации и $K = 2$ для поверхностной фотогенерации, t_{\max} время, когда ток достигает максимального значения.

2. В случае высокой проводимости, когда $\tau_\delta \ll t_{tr}$ (или $\Delta j \ll j(0)$). Подвижность носителей заряда определяется как:

$$\mu = \frac{d^2 \tau_\delta}{At_{\max}^3} = \frac{d^2 j(0)}{At_{\max}^2 \Delta j}. \quad (3)$$

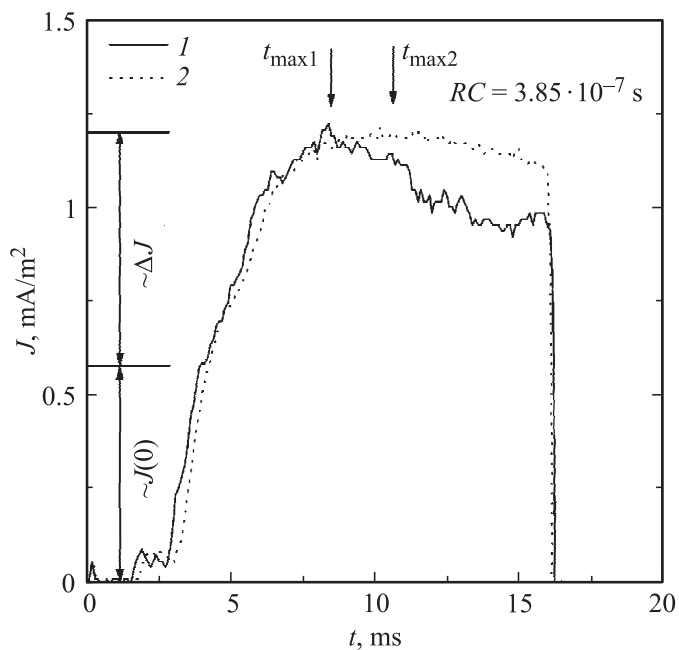


Рис. 3. Сравнение кривых переходного тока, измеренных на одном и том же образце на воздухе (2) и в инертной атмосфере (1) методом CELIV.

3. В случае средней проводимости, когда $\tau_\delta \approx t_{tr}$ (или $\Delta j \approx j(0)$). Подвижность носителей заряда рассчитывается из следующего уравнения:

$$\mu = K \frac{d^2}{At_{\max}^2 (1 + 0.36\Delta j/j(0))}, \quad (4)$$

где $(1 + 0.36\Delta j/j(0))$ — поправочный коэффициент.

В случае PDP для расчета величины подвижности использовали формулу 4, поскольку $\Delta j \approx j(0)$ (рис. 3).

Кривые переходного тока, измеренные на воздухе и в инертной атмосфере, существенно отличаются (рис. 3). В случае измерений, проведенных на воздухе, максимум тока экстракции смещен в большие

Таблица 2. Значения подвижности носителей заряда в зависимости от атмосферы, измеренные при различной скорости нарастания напряжения

U_{\max}, V	$A, V/s$	$\mu_{Ar}, \text{cm}^2/(V \cdot s)$	$\mu_{Air}, \text{cm}^2/(V \cdot s)$
7.5	750000	$1.97 \cdot 10^{-4}$	$1.39 \cdot 10^{-4}$
10	1000000	$1.32 \cdot 10^{-4}$	$1.13 \cdot 10^{-4}$
12.5	1250000	$1.29 \cdot 10^{-4}$	$1.02 \cdot 10^{-4}$
15	1500000	$1.07 \cdot 10^{-4}$	$6.35 \cdot 10^{-5}$

времена, а поскольку подвижность обратно пропорциональна квадрату времени прихода пакета носителей заряда, то подвижность в этом случае уменьшается.

В табл. 2 представлены значения подвижностей, измеренные при различных напряжениях. Можно утверждать, что подвижности находятся в следующем соотношении: $\mu_{Ar} > \mu_{Air}$ (μ_{Ar} — подвижность, полученная в инертной атмосфере). Необходимо отметить, что результаты по оценке подвижностей, полученные по инжекционной модели и методом CELIV, хорошо согласуются.

Несмотря на то что величина подвижности, полученная в инертном газе, превышает величину подвижности, измеренную при условиях открытой атмосферы, максимумы по току отличаются в пределах погрешности (рис. 3). Поскольку $J = q \cdot n \cdot v$, где $v \sim \mu$, логично предположить, что при уменьшении подвижности возрастет концентрация носителей заряда. Это означает, что на воздухе на транспорт дырок будут оказывать влияние дополнительные механизмы, отсутствующие в инертной атмосфере.

Было показано, что на транспорт дырок существенное влияние оказывает среда, в которой находится образец. Установлено, что в чистых условиях перчаточного бокса с инертной атмосферой, значение подвижности дырок превышает значение, полученное на воздухе в ~ 1.5 –3 раза.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 12-03-90713-моб_ст, 11-02-01445, 10-03-92005-ННС).

Список литературы

- [1] Лачинов А.Н., Воробьева Н.В. // УФН. 2006. Т. 176. № 12. С. 1249–1266.
- [2] Lachinov A.N., Salikhov R.B., Bunakov A.A., Tameev A.R. // Nonlinear Optics, Quantum Optics. 2004. V. 32. N 1–3. P. 13–20.
- [3] Nikitenko V.R., Tameev A.R., Vannikov A.V., Lachinov A.N., Bässler H. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. P. 153307.
- [4] Schafferhans J., Baumann A., Deibel C., Dyakonov V. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 93. P. 93303.
- [5] Тамеев А.Р., Лачинов А.Н., Салихов Р.Б., Бунаков А.А., Ванников А.В. // Журнал физической химии. 2005. Т. 79. № 12. С. 2266–2269.
- [6] Juska G., Arlauskas K., Viliunas M. // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. P. 4946–4949.
- [7] Ламперт М.А., Марк П. Инжекционные токи в твердых телах. М.: Мир, 1973.