

# Влияние материала электрода в структуре металл–полимер–металл на зависимости термостимулированного тока от температуры

© А.Н. Лачинов, А.В. Мошелёв\*, А.Ф. Пономарев\*

Институт физики молекул и кристаллов Российской академии наук,  
Уфа, Россия

\* Бирская государственная социально-педагогическая академия,  
Бирск, Россия

E-mail: lachinov@anrb.ru

(Поступила в Редакцию 18 февраля 2008 г.

В окончательной редакции 7 июля 2008 г.)

Исследованы зависимости термостимулированного тока в структурах металл–полимер–металл с разными материалами электродов. В качестве полимера были использованы пленки полидифениленфталата. Рассмотрен возможный вклад инжекционной составляющей в спектр термостимулированного тока. Изменение условий инжекции осуществлялось с помощью замены материалов электродов. Установлено, что при смене материала электрода качественный характер зависимостей тока от температуры не изменяется. В то же время использование в качестве материала электродов меди приводит к дополнительной инжекционной составляющей в спектр термостимулированного тока, а также (при выполнении определенных условий) к электронному переключению образца из диэлектрического состояния в высокопроводящее. Инжекция заряда происходит на глубокие электронные локализованные состояния, расположенные вблизи середины запрещенной зоны полимера.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 05-03-34827-МФ, проектов программы фундаментальных исследований Президиума РАН П-8 и проекта 1.15 Программы ОФН-5.

PACS: 73.50.Gr, 73.50-h

## 1. Введение

В настоящее время в различных отраслях науки и техники широкое применение находят высокоомные органические полимерные полупроводники и диэлектрики. В связи с этим данные материалы являются чрезвычайно актуальным объектом исследования. В то же время для создания ряда электронных устройств, таких как тонкопленочные транзисторы, органические фотоэлементы и светодиоды [1,2], все более активно используются материалы с неупорядоченной структурой. В электрофизическом плане это проявляется в наличии у данных материалов электрически активных дефектов (ловушек), квазинепрерывно распределенных по энергии активации. В свою очередь концентрация и вид дефектов в существенной степени определяют такие параметры, как концентрация свободных и локализованных носителей заряда, удельная проводимость и другие. Изучение этих параметров представляет особый интерес, поскольку их величины и стабильность существенно влияют на рабочие характеристики разнообразных электронных приборов и устройств, а в некоторых случаях даже определяют эти характеристики.

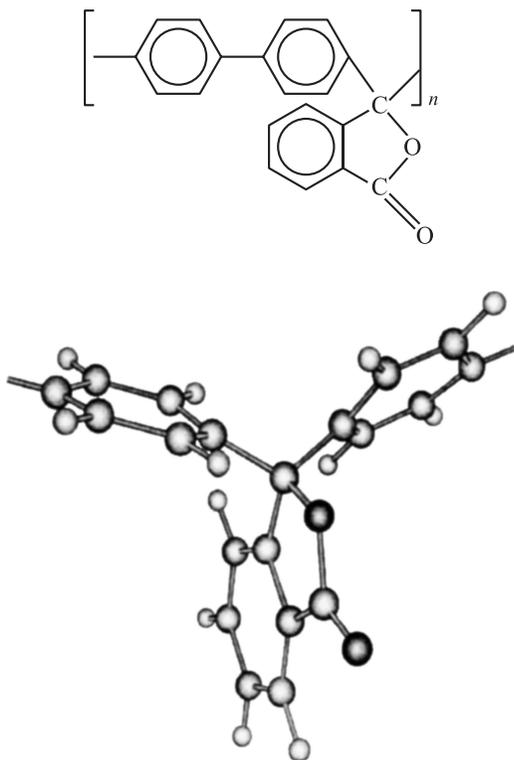
Эффективным и удобным методом нахождения параметров, характеризующих ловушки и процесс захвата носителей в полимере, является метод термостимулированного тока (ТСТ) [3].

Приближенные аналитические выражения для ТСТ [3] позволяют установить связь между параметрами электрически активных дефектов и положением, величиной,

а также формой соответствующего пика ТСТ. Поэтому большинство способов обработки экспериментального спектра ТСТ сводится к определению положения и интенсивности пика ТСТ. Тем не менее следует помнить, что указанные параметры зависят от условий измерения спектра ТСТ, таких как время и интенсивность фотовозбуждения [4] и напряжения, подаваемого на образец в процессе его возбуждения и нагревания [5,6]. Кроме того, поскольку в большинстве случаев экспериментальный образец представляет собой многослойную структуру типа металл–полимер–металл и в процессе нагревания на него подается отличная от нуля разность потенциалов, необходимо учитывать процессы инжекции заряда с электродов внутрь полимера, которые, безусловно, оказывают влияние на вид зависимости ТСТ от температуры. Параметры, влияющие на величину инжекционного тока можно изменить при замене материалов электрода. В связи с этим целью настоящей работы являлось определение влияния материала электродов на вид зависимостей ТСТ от температуры.

## 2. Объекты и методы исследований

В качестве объекта исследования был использован несопряженный полимер из класса полиарилефталатов—полидифениленфталат (ПДФ) [7]. Его структурная формула представлена на рис. 1. Этот полимер обладает хорошими пленкообразующими свойствами. В работе [8] показано, что при соблюдении определенных технологических условий ПДФ образует сплошные



**Рис. 1.** Структурная формула полидифениленфталата и его трехмерное изображение.

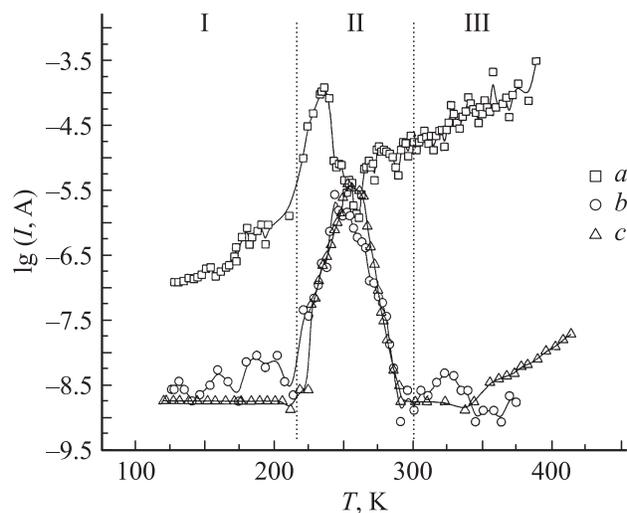
однородные пленки в интервале толщин  $0.05\text{--}1\ \mu\text{m}$ . Полимерная пленка формировалась методом центрифугирования из раствора. Контроль толщины пленки осуществляли интерферометрическим методом с помощью интерферометра Линника МИИ-4. Типичная толщина образцов составляла  $1\text{--}2\ \mu\text{m}$ . Качество и однородность полимерной пленки контролировались методами оптической, электронной просвечивающей и зондовой сканирующей микроскопии аналогично тому, как это было сделано в работе [8].

Экспериментальный образец представлял собой многослойную структуру типа сандвич металл–полимер–металл аналогично работе [9]. Температура изменялась в диапазоне от 100 до 450 К со скоростью 3 и 5 K/min, а напряжение, подаваемое на образец в процессе фотовозбуждения и нагревания, составляло 15 V. Металлические электроды изготавливались методом термодиффузионного напыления металла в вакууме. Один электрод изготавливался на поверхности стеклянной полированной пластины, а другой — на поверхности полимерной пленки. В качестве материалов электрода использовались медь, хром и алюминий.

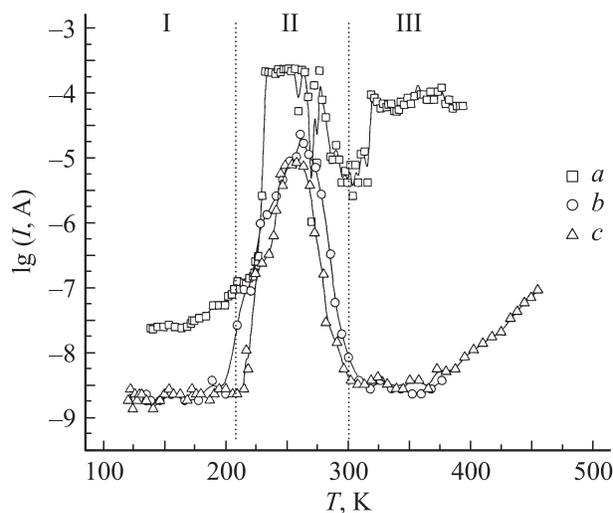
### 3. Результаты измерения

На рис. 2 и 3 представлены типичные зависимости термостимулированного тока от температуры, полученные для образцов с разными материалами электродов,

различающимися скоростью изменения температуры. Рассмотрим одну зависимость на примере образца с хромовыми электродами (кривая *b* рис. 2). На ней можно выделить три характерных участка. Первый (I) — „низкотемпературный“, расположенный в диапазоне температур от 150 до 220 К, представляет собой участок незначительного роста тока, сопровождающийся флуктуационными скачками сравнительно небольшой амплитуды. На втором участке (II) — „участке максимума“ (от 220 до 300 К) — наблюдается пик термостимулированного тока. На третьем (III) — „высокотемпературном“ участке (от 300 до 450 К) — наблюдается некоторый спад термостимулированного тока с температурой. При увеличении скорости нагревания вид



**Рис. 2.** Зависимости термостимулированного тока от температуры, измеренные при скорости нагревания 3 K/min и напряжении 15 V. *a–c* — медные, хромовые и алюминиевые электроды соответственно.



**Рис. 3.** Зависимости термостимулированного тока от температуры, измеренные при скорости нагревания 5 K/min и напряжении 15 V. *a–c* — то же, что на рис. 2.

зависимости практически не изменяется (кривая  $b$  на рис. 3), происходит лишь ее смещение по температурной шкале в область более высоких температур.

На образцах с алюминиевыми электродами (кривые  $c$  на рис. 2, 3) также наблюдаются указанные участки. Отличие от зависимостей с хромовыми электродами заключается в том, что на алюминиевых образцах регистрируемая зависимость имеет менее широкий пик ТСТ, и на „высокотемпературном“ участке спад термостимулированного тока при температуре  $\approx 350$  К меняется на рост.

Использование медных электродов (кривые  $a$  на рис. 2, 3) несколько изменило вид зависимости. 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 нагревания образцов с медными электродами в максимуме термостимулированного тока возможен переход полимера в высокопроводящее состояние (рис. 3), т. е. наблюдается эффект термостимулированного электронного переключения, подобный описанному в работе [10]. Однако при этом не изменялся характер зависимости ТСТ от температуры. Данный факт означает, что качественное поведение термостимулированного тока одинаково для всех используемых нами образцов. Кроме того, поскольку на всех образцах пик тока наблюдается в одной области, можно предположить, что термостимулированный ток в основном связан с объемными ловушками, обусловленными свойствами полимерного материала. Этот вывод подтверждается оценкой энергий активации, проведенной по методу температурного положения пика [11]. Данный метод рассматривает соответствие между пиками ТСТ и уровнями ловушек из анализа в приближении квазиравновесия.

Этот анализ базируется на следующих предположениях [12].

1) В процессе рекомбинации происходит повторный захват возбужденного носителя на рассматриваемый уровень.

2) Уровень в исходном состоянии заполнен электронами.

3) Между зоной проводимости и ловушкой существует равновесие, так что во всей температурной области измерений ТСТ может быть определен уровень Ферми.

4) Максимум проводимости (пик ТСТ) наблюдается в случае, когда квазиуровень Ферми проходит через уровень ловушки.

В нашем случае можно считать, что все допущения выполняются. Так, выполнение первого предположения вытекает из следующих соображений. Основным механизмом переноса заряда в случае термостимулиро-

ванных токов является прыжковый механизм. При том величина прыжка составляет несколько нанометров, что значительно меньше толщины полимерной пленки. Поэтому велика вероятность повторного захвата носителя на новый уровень. Выполнение второго условия требует методика измерения ТСТ, поэтому оно реализуется при фотовозбуждении охлажденного образца путем использования источника ультрафиолетового излучения, энергия квантов которого превышает величину запрещенной зоны полимера. Процесс нагревания экспериментального образца начинается из равновесного состояния и продолжается при неизменной скорости, это гарантирует реализацию третьего условия. Выполнение четвертого условия в модели инжекционных токов соответствует режиму предельного заполнения ловушек (ПЗЛ), который обычно наступает при определенной разности потенциалов, поданной на образец. В ранее проведенном нами эксперименте [13] по снятию вольт-амперных характеристик с подобными образцами было установлено, что режим ПЗЛ наступает при напряжении  $\approx 10$  В. В данном же эксперименте мы использовали напряжение 15 В, поэтому вероятность выполнения четвертого условия велика.

Глубина ловушки  $E_T$  (рис. 3) по отношению к дну зоны проводимости равна

$$\Delta E_T = kT_m \ln \left[ \frac{N_c(T_m)}{n^m} \right], \quad (1)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана;  $T_m$  — температура, соответствующая пику проводимости;  $N_c$  — эффективная плотность состояний в зоне проводимости при температуре  $T_m$ ;  $n^m$  — концентрация свободных электронов при температуре  $T_m$ .

Предположение, что повторного захвата не происходит, и расчет  $n^m$  из не зависящей от температуры величины сечения захвата ( $10^{-18}$  м<sup>2</sup> для типичных полупроводников) позволяют привести уравнение (1) к следующему виду [11]:

$$\Delta E_T = 23kT_m. \quad (2)$$

На опыте было обнаружено, что значение  $T_m$  увеличивается с ростом скорости нагрева; эта зависимость является весьма важной для определения глубины залегания ловушек. Однако в приближениях, представленных уравнением (2), эффекты, связанные с влиянием скорости нагрева на величину  $T_m$ , пренебрежимо малы по сравнению с той ошибкой в определении  $E_T$ , которая возникает из-за обычной неточности значения сечения захвата. Однако наличие логарифмической зависимости в (1) приводит к тому, что при изменении сечения захвата от  $10^{-16}$  до  $10^{-22}$  м<sup>2</sup> численный коэффициент в (2) меняется мало — от 21 до 28.

В то же время, из-за наличия перечисленных выше ограничений, уравнение (2) можно использовать лишь для очень грубых оценок глубины ловушек.

Результаты расчетов помещены в таблицу, а их обсуждение приведено далее.

Значения энергии активации (в eV)

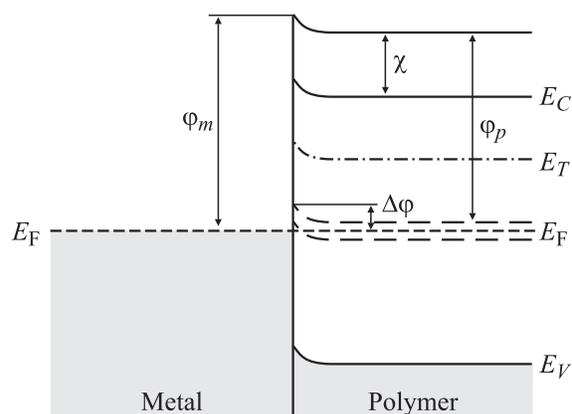
Материал электрода		
Медь 0.47	Хром 0.5	Алюминий 0.5

В ходе измерений было установлено, что существует определенная корреляция между выбором материала электродов и параметрами полимерной пленки. В частности, для каждого из выбранных металлов необходимо было изготавливать пленку определенной толщины. Так, при толщине полимерной пленки более  $2.5\ \mu\text{m}$  зависимость ТСТ от температуры не удалось зарегистрировать ни с одними из описываемых электродов. При использовании в качестве материала электродов меди хорошие результаты достигаются, если значения толщины полимерной пленки лежат в интервале  $1.5\text{--}2\ \mu\text{m}$ . Уменьшение толщины пленки до  $1\ \mu\text{m}$  приводит к тому, что полученный образец находится постоянно в высокопроводящем состоянии. Применение алюминия позволяет получить хорошие результаты, если толщина полимерной пленки не превышает  $1\ \mu\text{m}$ . При увеличении толщины пленки в исследуемых зависимостях исчезают какие-либо максимумы тока. Если же использовались хромовые электроды, то регистрируются идентичные результаты для образцов с полимерной пленкой толщиной  $1\text{--}2\ \mu\text{m}$ . Но при этом на более тонких образцах наблюдалась лучшая воспроизводимость результатов.

Различия, полученные при исследовании образцов с разными материалами электродов, указывают на существенное влияние контакта металл–полимер на зависимость ТСТ от температуры. Для полидифениленфталаида работа выхода электрона составляет  $4.2\ \text{eV}$ , энергия электронного сродства равна  $2\ \text{eV}$  [14], а работы выхода алюминия, меди и хрома соответственно равны  $4.25$ ,  $4.4$  и  $4.58\ \text{eV}$  [15], поэтому при изготовлении рассматриваемых образцов на границах раздела металл–полимер формируется блокирующий электронный контакт [16] 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 энергии электронного сродства полимера  $\chi$  и составляет  $2.2\text{--}2.4\ \text{eV}$ . Наличие такого барьера практически исключает возможность надбарьерного переноса заряда в указанном интервале температур и электрических полей, что подтверждается отсутствием инжекционной составляющей на зависимостях ТСТ от температуры образцов с алюминиевыми и хромовыми электродами в диапазоне температур  $150\text{--}350\ \text{K}$ . Однако на термостимулированных зависимостях образцов с медными электродами явно прослеживается вклад инжекционного тока. Кроме того, высокотемпературный участок термостимулированного тока этих образцов линейно зависит в координатах Шоттки  $\ln(I/T^2)$  от  $1000/T$ .

По наклону полученной прямой была рассчитана величина барьера и найдено значение  $\approx 0.2\ \text{eV}$ . Высокотемпературный участок ТСТ образцов с алюминиевыми электродами также демонстрирует рост, похожий на инжекционный. Расчеты потенциального барьера для этого участка дали значения  $0.34$  и  $0.5\ \text{eV}$  для зависимостей, измеренных при скорости нагревания  $3$  и  $5\ \text{K/min}$  соответственно. Значения потенциального барьера на контакте медь–полидифениленфталаид исследовались в [17]. В этой работе транспортные свойства через полимер объяснялись наличием внутри запрещенной зоны последнего узкой зоны когерентного переноса заряда (рис. 4). Появление этих уровней было обусловлено тем, что избыточный заряд в полимере, возникающий в результате инжекции из электродов, может создавать глубокие ловушечные состояния по механизму, описанному в [18]. В работе [19] показано, что формирование узкой зоны происходит при переходе полимера из диэлектрического состояния в высокопроводящее. В настоящих экспериментах подобного рода переход наблюдался только для образцов с медными электродами (рис. 3). 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 получаем величину  $0.2\ \text{eV}$ , что коррелирует со значением, найденным экспериментально.

Вклад инжекционного тока в наблюдаемый термостимулированный ток, по-видимому, должен зависеть от значения потенциального барьера на границе раздела металл–полимер, а следовательно, от энергетических электронных параметров используемого полимера



**Рис. 4.** 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 электронного сродства полимера,  $\Delta\phi$  — потенциальный барьер на границе металл–полимер.

и материала электрода. Полученные закономерности изменения термостимулированного тока показали, что наибольший вклад инжекционный ток вносит в случае медных электродов. Однако из представленных значений работ выхода следует, что наименьшим потенциальным барьером должны обладать образцы с алюминиевыми электродами, и, следовательно, для них вклад инжекционного тока, должен быть более существенен. Данное противоречие можно устранить если учесть, что алюминиевые электроды содержат естественный тонкий слой оксида, который приводит к увеличению работы выхода до 4.6–4.7 eV, т.е. фактически до значения работы выхода хрома. Подтверждением этого факта может служить близкое поведение зависимостей термостимулированного тока от температуры в случае алюминиевых и хромо-вых электродов, а также отсутствие эффекта переключения. Кроме того, при указанном допущении величина барьера на контакте алюминий–полидифениленфталид должна составлять 0.4–0.5 eV, что совпадает со значениями, экспериментально полученными для высокотемпературного участка ТСТ для образцов с алюминиевыми электродами.

Полученные значения энергии активации (см. таблицу) дают возможность оценить расположение ловушечных уровней  $E_T$  внутри запрещенной зоны полимера. Предположение о том, что наблюдаемый пик ТСТ связан с электронными ловушечными состояниями, позволяет нам отсчитывать глубину залегания ловушек от дна зоны проводимости. Уровни  $E_T$  расположены между зоной проводимости и узкой зоной когерентного переноса заряда примерно посередине (рис. 4). Поэтому можно сделать вывод, что они не причастны к формированию электронных состояний, расположенных в середине запрещенной зоны полимера и способствующих в дальнейшем формированию узкой зоны. Однако такое расположение ловушечных состояний делает возможным объяснение наблюдавшегося в некоторых наших экспериментах смещения пика ТСТ в область более низких температур при увеличении скорости нагревания. Данный факт может быть связан с тем, что в процессе релаксации освобождение электронов из ловушек может осуществляться на электронные состояния, расположенные приблизительно в середине запрещенной зоны полимера. При этом такое освобождение требует меньшей термоактивационной энергии, и пик ТСТ наблюдается при более низких температурах. Возможно, с этим связана и более низкая температура максимума пика ТСТ в случае образцов с медными электродами, что приводит в расчетах к более низкой энергии активации.

#### 4. Заключение

Таким образом, можно предположить, что более высокие темновые токи образцов медь–ПДФ–медь, а также возрастание тока, начиная с температуры  $\approx 350$  К, на образцах алюминий–ПДФ–алюминий обусловлены

инжекционной составляющей ТСТ, которая приводит к накоплению объемного заряда. Такое накопление может привести к переключению образца в высокопроводящее состояние при выполнении определенных условий.

В проделанной работе удалось разделить ток в зависимости ТСТ от температуры на две составляющие: 1) вызванную термоактивационными процессами в полимере; 2) связанную с инжекцией заряда с электродов в объем полимера. Классически величина потенциального барьера ( $\Delta\phi$ ), препятствующего инжекции, рассчитывается как разность работ выхода материала электрода и энергии электронного сродства полимера. Для используемых нами материалов такие расчеты дают  $\Delta\phi > 2$  eV, что означает невозможность инжекции. В исследуемых структурах инжекция электронов осуществляется на глубокие электронные ловушечные состояния, расположенные приблизительно в середине запрещенной зоны полимера, и  $\Delta\phi$  в этом случае рассчитывается как разность работ выхода материала электрода и полимера. При этом значение  $\Delta\phi$  невелико, и не исключается возможность инжекции заряда из электрода в полимер. Так, для образцов с медными электродами  $\Delta\phi = 0.2$  eV, и инжекция наступает уже при температурах, при которых начинается измерение зависимостей ТСТ от температуры. Для образцов с алюминиевыми электродами (с учетом оксидного слоя)  $\Delta\phi = 0.5$  eV, и инжекция проявляется лишь при более высоких температурах ( $\approx 350$  К).

Таким образом, при исследовании электрических свойств методом ТСТ в полимерах, в которых наблюдается эффект переключения из низкопроводящего состояния в высокопроводящее, следует либо изготавливать образцы, с толщиной полимерного слоя, превышающей некоторое критическое значение, при котором эффект переключения не наблюдается, либо подбирать такие материалы электродов, для которых величина потенциального барьера на границе металл–полимер будет велика. Последнее обстоятельство затруднит инжекцию электронов и позволит получить более точную зависимость ТСТ от температуры.

#### Список литературы

- [1] R.H. Friend, R.W. Gymer, A.B. Holmes, J.H. Burroughes, R.N. Marks, C. Taliani, D.D.C. Bradley, D.A. Dos Santos, J.L. Bredas, M. Lögdlund, W.R. Salaneck. *Nature* **397**, 121 (1999).
- [2] *Semiconducting polymers: chemistry, physics and engineering* / Eds G. Hadziioannou, P.F. van Hutten. Wiley-VCH, Weinheim (2000).
- [3] Ю.А. Гороховатский, Г.А. Бордовский. Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. Наука, М. (1991). 248 с.
- [4] П.Г. Кашеринин, Д.Г. Матюхин. ФТП **32**, 668 (1998).
- [5] V.I. Arkhipov, E.V. Emelianova, R. Schmechel, H. von Seggern. *J. Non-Cryst. Solids* **338–340**, 626 (2004).
- [6] V.R. Nikitenko, A. Kadashchuk, R. Schmechel, H. von Seggern. *J. Appl. Phys.* **98**, 103 702 (2005).

- [7] С.Н. Салазкин. Высокомолекулярн. соединения Б **46**, 1244 (2004).
- [8] J.R. Rasmusson, Th. Kugler, R. Erlandsson, A. Lachinov, W.R. Salaneck. Synth. Met. **76**, 195 (1996).
- [9] А.Ф. Пономарев, В.А. Красильников, М. Васильев, А.Н. Лачинов. ЖТФ **73**, 137 (2003).
- [10] A.N. Lachinov, A.Yu. Zherebov, M.G. Zolotukhin. Synth. Met. **59**, 377 (1993).
- [11] А. Милнс. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках. Мир, М. (1977). 562 с.
- [12] Р. Бьюб. Фотопроводимость твердых тел. ИЛ, М. (1962). 560 с.
- [13] В.Х. Ильясов, А.Н. Лачинов, А.В. Мошелёв, А.Ф. Пономарев. ФТТ **50**, 547 (2008).
- [14] C.R. Wu, N. Johansson, A.N. Lachinov, S. Stafstrom, T. Kugler, J. Rasmusson, W.R. Salaneck. Synth. Met. **67**, 125 (1994).
- [15] Физические величины: Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, М. (1991). 1232 с.
- [16] К. Као, В. Хуанг. Перенос электронов в твердых телах. Мир, М. (1984). Ч. 1. 352 с.
- [17] Р.Б. Салихов, А.Н. Лачинов. Р.Г. Рахмеев. ФТП **41**, 1182 (2007).
- [18] C.V. Duke, T.J. Fabish. Phys. Rev. Lett. **37**, 1075 (1976).
- [19] А.Н. Лачинов, В.М. Корнилов, Т.Г. Загуренко, А.Ю. Жеребов. ЖЭТФ **129**, 4, 728 (2006).