

05;11;12

Исследование вольт-амперных характеристик тонких пленок полидифениленфталата

© А.А. Бунаков,¹ А.Н. Лачинов,² Р.Б. Салихов¹¹ Башкирский государственный педагогический университет,
450000 Уфа, Россия² Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН,
450075 Уфа, Россия
e-mail: gen_phys@bspu.ru

(Поступило в Редакцию 11 февраля 2002 г. В окончательной редакции 24 сентября 2002 г.)

Целью настоящей работы явилось изучение особенностей переноса заряда вблизи порога перехода полимерных пленок в высокопроводящее состояние, индуцированного малым одноосным давлением. До сих пор не решен вопрос о том, каким образом изменяется энергетическая структура широкозонного органического диэлектрика вблизи этого порога. Были измерены и проанализированы вольт-амперные характеристики пленок полидифениленфталата разной толщины в зависимости от величины одноосного давления. Интерпретация полученных результатов проведена в рамках модели инжекционных токов, ограниченных объемным зарядом. Проведены оценки таких параметров инжекционной модели переноса, как концентрация равновесных электронов, подвижность электронов, степень заполнения ловушечных состояний и др. Анализ полученных оценок позволяет сделать вывод о том, что в запрещенной зоне полимера вблизи квазиуровня Ферми под влиянием избыточного заряда могут создаваться глубокие ловушечные состояния. В результате этого процесса, во-видимому, образуется узкая подзона, перенос по которой приводит к увеличению подвижности носителей заряда и проводимости.

В тонких пленках некоторых электроактивных полимеров наблюдаются переходы из диэлектрического состояния в высокопроводящее, индуцированные такими физическими воздействиями, как электрическое поле [1], малое одноосное давление [2], температура [3] и т.п. Особенность этого явления заключается в том, что высокопроводящее состояние обладает температурной зависимостью проводимости, типичной для металлов, и величина этой проводимости может быть чрезвычайно высокой $> 10^5 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ [4]. В то же время исходное диэлектрическое состояние полимера можно охарактеризовать такими параметрами, как ширина запрещенной зоны $\sim 4.3 \text{ eV}$, работа выхода электрона $\sim 4.2 \text{ eV}$, первый потенциал ионизации $\sim 6.2 \text{ eV}$ [5]. Однако до сих пор остается нерешенным вопрос о том, каким образом изменяется энергетическая структура широкозонного органического диэлектрика вблизи перехода в высокопроводящее состояние.

По-видимому, подобное положение обусловлено тем, что основное внимание исследователей уделялось изучению особенностей переноса заряда в высокопроводящем состоянии полимерного материала и соответственно построению моделей, объясняющих такой перенос. В частности, в работе [6] была развита модель стимулированной давлением инжекции носителей тока из металла в зону проводимости диэлектрика. Согласно этой модели сжатие вещества вызывает распад поверхностных состояний, играющих роль акцепторов электронов [7].

Позднее в работе [8] было проведено исследование проводимости пленок окисленного полипропилена в зависимости от электрического поля, температуры,

давления, геометрии образца и материала подложки. Толщина пленок была от 5 до $40 \mu\text{m}$. В работе обосновывается предположение о проводящих областях — узких каналах, сопротивление растекания которых определяет сопротивление системы полимер—металл.

Возможность объяснения высокопроводящего состояния как результата формирования электропроводящего канала в полимерной пленке за счет материала электродов рассмотрена в работах [9,10]. Было сделано также предположение, что существуют нижние границы напряжения и тока в высокопроводящем состоянии, ниже которых неразрывная металлическая нить не образуется, а возникновение проводимости связано с более сложной организацией металла в каналах. Частицы металла, разделенные туннельно-прозрачными барьерами, могут образовывать проводящую цепочку, соединяющую электроды.

В работах [11,12] была выдвинута гипотеза, по которой при окислении в эластомере возникают подвижные дипольные группы (концентрация $C_{\text{dip}} < 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), что приводит к низкому отношению высокочастотной и низкочастотной проницаемостей среды $K = \epsilon_{\infty}/\epsilon_0 \ll 1$. В результате часть функциональных групп эластомера легко ионизируется и в полимере могут постепенно накапливаться неподвижные ионы и малоподвижные поляроны и могут возникать специфические доменные структуры с высокой электропроводностью.

Высокая проводимость полимерных пленок в работе [13] объяснялась формированием каналов, содержащих волноводные энергетические уровни, которые позволяют электронам проникать из металлических

электродов в каналы и двигаться по ним с пренебрежимо малой диссипацией энергии. Была предложена, по мнению авторов, простая модель такого канала и сделаны оценки, поясняющие сущность волноводного уровня.

В работе [14] была предпринята попытка использовать идею [15] для квазиодномерных систем, согласно которой в узкой цилиндрической области с толщиной меньше, чем глубина проникновения магнитного поля, спаривание возможно при очень высокой дрейфовой скорости. Вычисления, сделанные в этой работе и основанные на теории, развитой в [16], показали, что может возникнуть сверхпроводимость, которая имеет энергетическую щель, сравнимую или даже большую, чем щель при нулевом токе, если уровень Ферми больше энергии фононов, плазмонов или экситонов $\hbar\omega$. Но простые вычисления показывают, что если $E_F \ll \hbar\omega$, то возможна сверхпроводимость с сильным спариванием.

Модель высокотемпературной сверхпроводимости в низкокоординированных полупроводниках и полимерах была предложена в работе [17], в которой состояние с аномально высокой проводимостью, наблюдаемое при температуре окружающей среды, описывается теорией сверхпроводящих свойств системы локализованных пар электронов. Сверхпроводящие свойства модели обусловлены переносом по зоне биполяронов, образованной локализованными парами носителей, принадлежащими U^- -центрам, т.е. собственным дефектам с отрицательной эффективной энергией корреляции.

В работе [18] авторы предложили механизм образования тонких проводящих каналов в тонких пленках кислородосодержащих полимеров. Согласно этой модели, каналы являются результатом солитоноподобного распространения некоего возбужденного состояния вдоль полимерной молекулы. Предполагалось, что полимер имеет структуру с дважды вырожденным основным состоянием. Переход между этими состояниями обеспечивается распространением вдоль полимерной цепи указанного возбуждения, которое обусловлено последовательным разрывом C—O-связей четвертичного углерода основной молекулы с кислородом боковой группы.

Очевидно, что для обсуждаемого явления можно выявить общие закономерности независимо от использованного в каждом конкретном случае полимера. Из этого заключения следует, что модель должна одинаково хорошо описывать и предсказывать основные свойства переноса заряда в полимерах в области перехода в высокопроводящее состояние. Однако обилие разнообразных моделей может, по-видимому, свидетельствовать о недостаточности экспериментальных данных, на которых они построены. В частности, до сих пор практически отсутствует информация об изменении параметров переноса заряда в предпереходной области.

В связи с этим цель настоящей работы была ограничена изучением закономерностей переноса заряда вблизи порога перехода полимерных пленок в высокопроводящее состояние, индуцированного малым одноосным давлением. Для реализации поставленной цели были про-

ведены измерения и проанализированы вольт-амперные характеристики полимерных пленок полидифениленфталата [19] разной толщины при различных давлениях.

Известны примеры исследования вольт-амперных характеристик полимеров обладающих высокой проводимостью [20–24]. Однако в этих работах не были систематизированы данные в предпереходной области.

Выбор полидифениленфталата в качестве объекта исследований объяснялся тем, что данный полимер обладает хорошими пленкообразующими свойствами на металлических подложках. В работе [25] было показано, что при соблюдении определенных технологических условий полидифениленфталат образует сплошные однородные пленки толщиной 0.05–10 μm . Кроме того, данный полимер не имеет температурных особенностей проводимости вплоть до температуры размягчения полимера (360°C на воздухе). Также полидифениленфталат является наиболее изученным с точки зрения создания высокопроводящего состояния полимером [1,26,27]. Качество и однородность полимерной пленки контролировались методами оптической микроскопии аналогично работе [28].

Измерения были проведены на экспериментальной установке, состоящей из датчика одноосного механического давления, датчика давления на основе тензорезисторного моста и измерительной цепи для регистрации вольт-амперных характеристик. Давление изменялось в интервале до 1000 кПа.

Экспериментальный образец представлял собой структуру типа „сэндвич“: металл–полимер–металл. Тонкая пленка полимера наносилась на электрод методом центрифугирования, поверх нее методом вакуумного термодиффузионного напыления наносился второй электрод. Площадь контакта составляла $S \approx 2 \text{ mm}^2$. Толщины пленок задавались концентрацией раствора и контролировались интерференционным методом с помощью интерферометра МИИ-4 и имели значения от 0.8 до 1.5 μm . Было исследовано более полусотни образцов.

Переключение образцов в высокопроводящее состояние происходило при достижении давлением определенной пороговой величины. На рис. 1 представлена зависимость удельной проводимости полимерной пленки при разных значениях напряжения, приложенного к экспериментальной ячейке. Подобное поведение проводимости характерно для всех образцов, использованных в настоящей работе. Пороговое давление, при котором происходит увеличение проводимости, чрезвычайно мало. Последнее может свидетельствовать о том, что в образце не происходит изменения положения энергетических уровней валентной зоны или зоны проводимости, так как для подобного изменения требуются значительно большие давления. Согласно работе [29], коэффициент пропорциональности между давлением и энергией смещения энергетических уровней составляет $\sim 10^{-10} - 10^{-11} \text{ eV/Pa}$. Следует отметить, что значения удельной проводимости отличаются друг от друга в

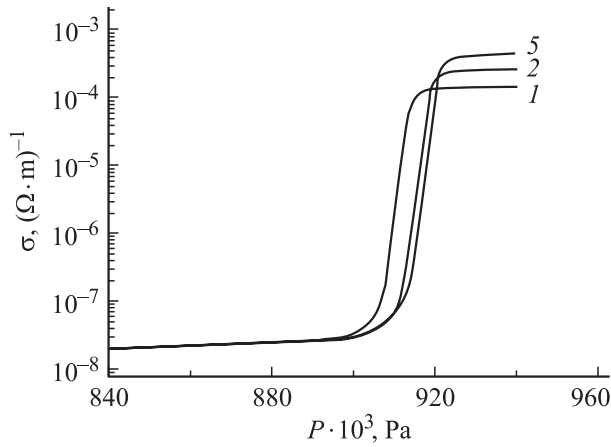


Рис. 1. Зависимость удельной проводимости полимерной пленки σ от величины одноосного давления P (величина давления соответствует избыточному относительно атмосферного). Цифры у кривых — значения электрических напряжений, приложенных к полимерной пленке во время проведения эксперимента (в В).

зависимости от приложенного к образцу напряжения, причем чем выше напряжение, тем больше удельная проводимость.

На рис. 2 представлены типичные вольт-амперные характеристики, которые были измерены на полимерной пленке толщиной $1 \mu\text{m}$ в предпороговой области в зависимости от давления. Эти зависимости удобно аппроксимировать степенными функциями вида $I \approx U^n$. При отсутствии давления вольт-амперные характеристики можно разделить на две области: линейную с $n = 1$ при малых напряжениях и квадратичную с $n = 2$ при

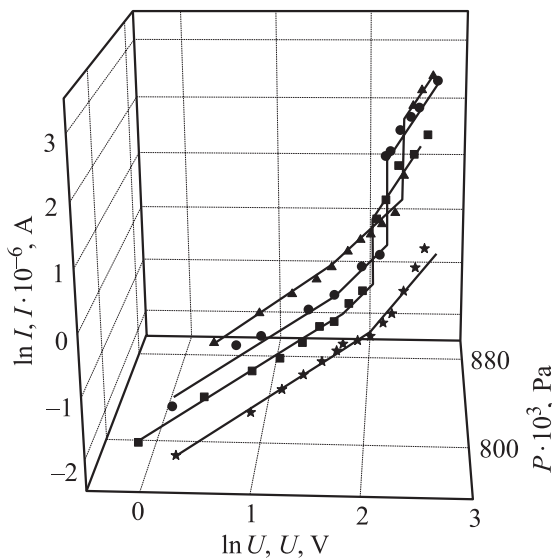


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики полимерной пленки, измеренные при различных давлениях: \star — 0, \blacksquare — 780, \bullet — 820, \blacktriangle — 860 kPa.

больших. Переход между этими областями происходит при некотором напряжении U_1 .

Сравнительный анализ вольт-амперных характеристик, представленных на рис. 2, показал, что с увеличением давления происходит уменьшение значения напряжения U_1 . При достижении напряжением значения U_2 за квадратичным участком возникает область практически вертикального роста тока. Увеличение давления приводит к тому, что U_2 смещается в область более высоких напряжений. После вертикального участка выше напряжения U_2 наблюдается область квадратичной зависимости на вольт-амперных характеристиках. Дальнейшее увеличение давления приводит к электронному переключению полимерного образца в высокопроводящее состояние.

Для интерпретации полученных вольт-амперных характеристик использовалась модель инжекционных токов, ограниченных объемным зарядом [30], позволяющая получить сведения о локальных состояниях в запрещенной зоне и объяснить форму вольт-амперных характеристик. Прежде чем перейти к описанию полученных результатов, следует сказать, что в рамках поставленной задачи в данной работе мы ограничиваемся моделью моноэнергетических ловушек. Результаты работы показывают, что даже при таком ограничении видно, как зависят параметры инжекционной модели от внешних условий.

Из этой модели следует, что в области малых напряжений (рис. 2) вольт-амперная характеристика описывается законом Ома до значения напряжения U_1 , при котором концентрация термически генерируемых равновесных свободных зарядов становится сравнимой с концентрацией инжектируемых зарядов

$$J \approx en_0\mu \frac{U}{L}, \quad (1)$$

где e — заряд электрона, n_0 — концентрация равновесных свободных зарядов, μ — подвижность электронов, L — толщина пленки.

Далее происходит переход к „ловушечному“ квадратичному закону

$$J \approx \theta \varepsilon \varepsilon_0 \mu \frac{U^2}{L^3}, \quad (2)$$

здесь ε — относительная диэлектрическая проницаемость; ε_0 — электрическая постоянная; θ — постоянная, определяющая степень заполнения ловушек.

За квадратичным участком вольт-амперной характеристики (рис. 2) следует область практически вертикального участка на зависимости $I(U)$, который интерпретируется как область напряжений ($U_2 = U_{lf}$), соответствующих предельному заполнению ловушек. Поскольку режим предельного заполнения ловушек является следствием пересечения квазиуровнем Ферми области расположения ловушечных состояний в запрещенной зоне, в полимере резко возрастает количество инжектируемых зарядов, что и приводит к значительному возрастанию силы тока. При дальнейшем повышении напряжения

Влияние одноосного давления на некоторые параметры инжекционной модели

$P \cdot 10^3, \text{Pa}$	$\mu \cdot 10^{-9}, \text{m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$	$n_0 \cdot 10^{20}, \text{m}^{-3}$	U_1, V	U_{lf}, V	$p_{t,0} \cdot 10^{21}, \text{m}^{-3}$	θ
780	1.39	3.68	6.14	8.13	1.37	0.36
820	1.65	2.41	5.55	9.18	1.52	0.26
860	1.77	2.18	5.22	10.68	1.79	0.25

вольт-амперная характеристика, как правило, описывается безловушечным квадратичным законом (рис. 2)

$$J \approx \varepsilon \varepsilon_0 \mu \frac{U^2}{L^3}. \quad (3)$$

Из вышеприведенных формул следует, что в случае инжекционной модели величина тока зависит от толщины образца при одинаковом напряжении как $f(L^{-3})$. В связи с этим представляются важными результаты измерения зависимостей величины тока от толщины полимерных пленок. На рис. 3 представлены полученные зависимости $I = f(L^{-3})$. Пленки разной толщины получали последовательным поливом раствора полимера одной концентрации на одну и ту же подложку. С учетом различных погрешностей, возникающих на разных стадиях данного эксперимента, полученные кривые удовлетворительно аппроксимируются линейной зависимостью. По-видимому, результаты измерения зависимости величины тока от толщины полимерного образца подтверждают правомерность использования инжекционной модели для интерпретации вольт-амперных характеристик.

В таблице представлены значения напряжений U_1 , U_{lf} и основных параметров модели: μ — подвижности электронов, n_0 — концентрации термически генерируемых равновесных электронов, $p_{t,0}$ — концентрации ловушечных уровней, не занятых электронами, величина которых пропорциональна их общей концентрации N_t ; в зависимости от величины приложенного одноосного

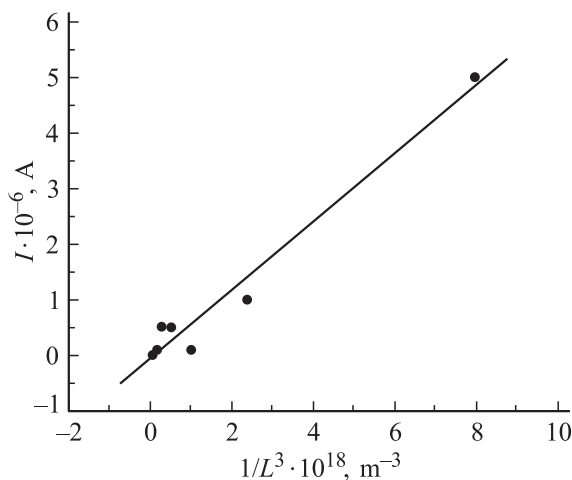


Рис. 3. Зависимость силы тока от толщины полимерных образцов.

давления. При оценке использовались следующие соотношения [30]:

$$n_0 \approx \frac{\theta \varepsilon \varepsilon_0 U_1}{e L^2}; \quad \mu = \frac{J L^3}{\theta \varepsilon \varepsilon_0 U_1^2}; \quad p_{t,0} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 U_{lf}}{e L^2}. \quad (4)$$

Следует отметить, что значение удельной проводимости σ на линейном участке вольт-амперной характеристики, рассчитанное по значениям тока и напряжения в пределах порядка, совпадает с величиной σ , рассчитанной по формуле $\sigma = e n_0 \mu$.

Из данных, приведенных в таблице, следует, что повышение давления приводит к следующим изменениям параметров переноса заряда: уменьшается концентрация равновесных носителей, что, по-видимому, связано с изменением положения квазиуровня Ферми. Смещение значения напряжения U_1 в сторону уменьшения с увеличением давления подтверждает наше предположение о том, что основную роль начинают играть глубокие ловушечные состояния, причем их концентрация растет. Наблюдается рост подвижности носителей заряда, что скорее всего можно объяснить увеличением концентрации ловушек и уменьшением степени их заполнения.

Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие предварительные выводы. Увеличение давления приводит к изменению условий инжекции носителей заряда в полимерную пленку. Возможно, этот процесс происходит в результате разрушения соответствующих поверхностных электронных состояний [6], что приводит к повышению уровня инжекции. Величина инжектированного заряда также повышается с увеличением приложенного к образцу электрического поля, в результате удельная проводимость в высокопроводящем состоянии возрастает (рис. 1). Избыточный инжектированный в объем полимера заряд в результате взаимодействия с макромолекулой полидифениленфталаида может создавать глубокие ловушечные состояния по механизму, описанному в [31]. Также в работе [32] показано, что аналогичное взаимодействие инжектированного заряда с макромолекулой полимера приводит к увеличению поляризуемости фрагмента макромолекулы. В результате возникает неустойчивое состояние полимера с большей диэлектрической проницаемостью, которое через некоторое время релаксирует с последующим переходом электрона на более глубокие ловушки. По-видимому, существует некоторый критический уровень инжекции, выше которого в результате указанных выше процессов в запрещенной зоне вблизи квазиуровня Ферми может

быть образована узкая зона ловушечных состояний, перенос по которой приводит к значительному увеличению подвижности носителей зарядов и переходу полимерной пленки в высокопроводящее состояние.

Авторы выражают благодарность за помощь в проведении эксперимента Е.Е. Чурлиной.

Список литературы

- [1] Лачинов А.Н., Жеребов А.Ю., Корнилов В.М. // ЖЭТФ. 1992. Т. 102. С. 187–193.
- [2] Лачинов А.Н., Жеребов А.Ю., Корнилов В.М. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 52. В. 2. С. 742–745.
- [3] Lachinov A.N., Zherebov A.Yu., Zolotukhin M.G. // Synthetic Metals. 1993. Vol. 59. P. 377–386.
- [4] Ionov A.N., Lachinov A.N., Rivkin M.M. et al. // Solid State Communs. 1992. Vol. 82. N 8. P. 609–611.
- [5] Zykov B.G., Baydin V.N., Bayburina Z.Sh. et al. // J. Electron Spectroscopy and Rel. Phenomena. 1992. Vol. 61. P. 123–129.
- [6] Берлин Ю.А., Бешенко С.И., Жорин В.А. и др. // ДАН СССР. Сер. Физ. Хим. 1981. С. 1386–1390.
- [7] Гутман Ф., Лайонс Л. // Органические полупроводники. М.: Мир, 1970. 696 с.
- [8] Архангородский В.М., Гуж Е.Г., Ельяшевич А.М. и др. // ДАН СССР. 1989. Т. 309. № 3. С. 603–606.
- [9] Ельяшевич А.М., Ионов А.Н., Ривкин М.М. и др. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 11. С. 3457–3464.
- [10] Григоров Л.Н., Дорофеева Т.В., Краев А.В. и др. // ВМС. А. 1996. Т. 38. № 12. С. 2011–2018.
- [11] Смирнова С.Г., Григоров Л.Н., Галашина Н.М. и др. // ДАН СССР. 1985. Т. 283. № 14. С. 176–181.
- [12] Григоров Л.Н. // Письма в ЖЭТФ. 1991. Т. 17. Вып. 10. С. 45–50.
- [13] Elyashevich A.M., Kiselev A.A., Liapzev A.V. et al. // Phys. Lett. A. Vol. 156. N 1, 2. P. 111–113.
- [14] Eagles D.M. // Physica C. 1994. Vol. 225. P. 222–234.
- [15] Parmenter R.H. // Phys. Rev. 1959. Vol. 116. N 6. P. 1390–1399.
- [16] Элиашберг Г.М. // ЖЭТФ. 1960. Т. 38. № 3. С. 966–976.
- [17] Попов Б.П., Цэндин К.Д. // Письма в ЖЭТФ. 1998. Т. 24. № 7. С. 45–49.
- [18] Пономарев О.А., Шиховцева Е.С. // ЖЭТФ. 1995. Т. 107. № 2. С. 637–648.
- [19] Салазкин С.Н., Рафииков С.Р., Толстииков Г.А. и др. // ДАН СССР. 1982. Т. 262. № 2. С. 355–359.
- [20] Краев А.В., Смирнова С.Г., Григоров Л.Н. // ВМС. А. 1993. Т. 35. № 8. С. 1308–1314.
- [21] Ельяшевич А.М., Ионов А.Н., Тучкевич В.М. и др. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. В. 14. С. 8–12.
- [22] Tagmouti S., Oueriagli A., Outzourhit A. et al. // Synthetic Metals. 1997. Vol. 88. N 2. P. 109–115.
- [23] Somani P., Marimuthu R., Mandale A.B. // Polymer. 2001. Vol. 42. N 7. P. 2991–3001.
- [24] Somani P., Amalnerkar D., Radhakrishnan S. // Synthetic Metals. 1998. Vol. 110. N 3. P. 181–187.
- [25] Rasmussen J.R., Kugler Th., Erlandsson R. et al. // Synthetic Metals. 1996. Vol. 76. P. 195–200.
- [26] Лачинов А.Н., Золотухин М.Г., Жеребов А.Ю. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1986. Т. 44. С. 6–10.
- [27] Zherebov A.Yu., Lachinov A.N. // Synthetic Metals. 1991. Vol. 44. P. 99–102.
- [28] Скалдин О.А., Жеребов А.Ю., Делев В.В. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 51. Вып. 3. С. 141–145.
- [29] Ламперт М., Марк П. // Инжекционные токи в твердых телах. М.: Мир, 1973. 416 с.
- [30] Duke C.B., Fabish T.J. // Phys. Rev. Lett. 1976. Vol. 37. N 16. P. 1075.
- [31] Лачинов А.Н., Загуренко Т.Г., Корнилов В.М. и др. // ФТТ. 2000. Т. 42. Вып. 10. С. 1882–1888.