

06;11;12

Свойства транспортного слоя, сформированного на границе раздела двух полимерных пленок

© Р.Б. Салихов,¹ А.Н. Лачинов,² В.М. Корнилов,² Р.Г. Рахмеев¹

¹ Башкирский государственный педагогический университет,
450000 Уфа, Россия
e-mail: salikhovrb@ya.ru

² Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН,
450075 Уфа, Россия

(Поступило в Редакцию 4 февраля 2008 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 Шоттки и прыжкового транспорта по ловушечным уровням.

PACS: 73.61.Ph, 73.21.Ac

Введение

В последнее время большое значение придается изучению свойств контакта двух органических материалов. Это прежде всего связывают с необходимостью согласования энергетических параметров отдельных контактирующих слоев в многослойных устройствах типа органических электролюминесцентных диодов. В [1,2] показано, что в этих случаях применимы подходы, развитые для неограниченных материалов. В частности, показано, что переходная область от одного органического материала к другому также может характеризоваться изгибом энергетических уровней, который может создавать локальное изменение плотности объемного заряда. Как правило, транспортные свойства многослойной системы, содержащей подобную границу раздела, рассматриваются в направлении, перпендикулярном плоскости границы, что объяснялось характером переноса заряда во внешнем электрическом поле.

Свойства приповерхностной области пленочных объектов обычно отличаются от свойств объемного вещества. Это связано с рядом факторов, в том числе с наличием избыточной свободной энергии Гиббса на поверхности, а также с уменьшением энтропии [3]. Взаимное изменение свойств контактирующих слоев происходит вблизи границы, причем, как правило, это касается не только структуры переходного слоя, но и его электронных свойств. Электронные свойства можно исследовать через измерение транспортных характеристик возникшей двумерной структуры.

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.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования были использованы полимеры класса полигетероариленов — полидифенилфтальиды. Это хорошо растворимые в органических растворителях полимеры, обладающие прекрасными пленкообразующими свойствами [4]. В работе пленки полимеров отливались методом центрифугирования из растворов в циклогексаноне разной концентрации. Были использованы пленки толщиной от 30 nm до 1 μ m. Контроль толщины осуществлялся с помощью микроинтерферометра МИИ-4. Металлические электроды из Cu изготавливались методом вакуумного термодиффузионного напыления.

Измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) образцов проводились по стандартной методике. Температурные измерения проводились в диапазоне 90–300 K с помощью криостата, изготовленного на основе сосуда Дьюара. Исследуемая система помещалась в сосуд Дьюара, изменение температуры при этом достигалось варьированием положения образца относительно поверхности азота. Температура контролировалась с помощью соответствующей термопары.

Выбор полимерного материала был обусловлен следующими соображениями. Исследование транспортных свойств собственно граничных слоев затруднено, так как электропроводящие полимерные материалы обладают относительно высокой собственной проводимостью, которая может шунтировать проводимость граничного слоя. В связи с этим необходимо обеспечить такие условия измерения, при которых проводимость вдоль изучаемой границы раздела была бы выше по сравнению с объемной электропроводностью материала. Поэтому для постановки эксперимента были выбраны полимеры с низкой собственной электропроводностью. Оптическая ширина запрещенной зоны использованных полимеров составляет 3.9–4.2 eV, работа

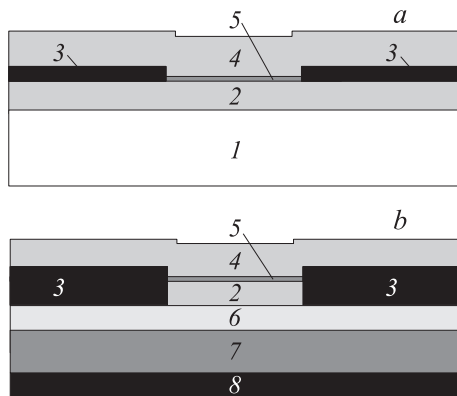


Рис. 1. Структура экспериментальных образцов: *a*) стекло–полимер–металл–полимер и *b*) Si–SiO₂–металл–полимер–полимер: 1 — стеклянная подложка; 2, 4 — полимерные пленки; 3 — электроды; 5 — транспортный слой; 6 — слой оксида кремния SiO₂; 7 — кремниевая подложка; 8 — омический электрод.

выхода около 4 eV. Очевидно, что в исходном состоянии такие полимеры являются плохими проводниками тока. В связи с этим любое незначительное улучшение транспортных свойств в таких объектах поддается хорошему контролю.

Для измерений были приготовлены многослойные структуры двух видов: стекло–полимер–металл–полимер и Si–SiO₂–металл–полимер–полимер. В образцах первого вида (рис. 1, *a*): на стеклянную 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 60 мкм 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 °С в течение 1 h. Для контроля были изготовлены образцы без второго поверхностного слоя полимера.

Образцы с полимерными пленками на кремниевых пластинах с оксидным слоем (рис. 1, *b*) были приготовлены с применением аналогичной методики. В качестве подложек для структур второго вида использовались пластины n^{++} -Si с омическим электродом с одной стороны пластины и слоем оксида кремния (100 nm), образованного путем термического окисления, с другой стороны. Толщина полимерных пленок и состояние поверхности контролировались с помощью атомно-силового микроскопа СММ-2000Т. Электроды были изготовлены из меди. Расстояние между электродами варьировалось в интервале от 1 до 5 мкм с шагом в 1 мкм.

Результаты и их обсуждение

Для образцов первого вида были получены ВАХ, представленные на рис. 2. Кривая 1 соответствует об-

разцу с одним слоем полимера, на поверхности которого нанесены медные электроды. Она характеризует поверхностную проводимость полимерной пленки, которая составляет порядка 1 pS при 50 V. Поверхностная проводимость, по-видимому, обусловлена адсорбционным слоем, так как измерения проводились в условиях открытой 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, т. е. 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 1–2 nS при тех же напряжениях.

ВАХ полученных образцов имеет, как правило, линейный характер во всем диапазоне использованных напряжений. Однако на образцах с расстоянием между электродами $L \sim 30 \mu\text{m}$ при напряжении 50–60 V наблюдается особенность в виде перехода от линейной характеристики к сверхлинейной (кривая 3). Этой разности потенциалов соответствует напряженность поля порядка 10^6 V/m . Значение этого поля хорошо коррелирует с аналогичными величинами, полученными в работе [5] для образцов из того же полимерного материала с медными электродами, но при значительно меньших расстояниях между электродами. В работе [5] транспорт заряда через полимерный образец объяснялся на основе инжекционной модели [6]. Эта модель предполагает зависимость проводимости от расстояния между электродами вида L^{-3} . Сравнение проводимости двуслойных образцов с $L \sim 30 \mu\text{m}$ с проводимостью образца с $L \sim 60 \mu\text{m}$

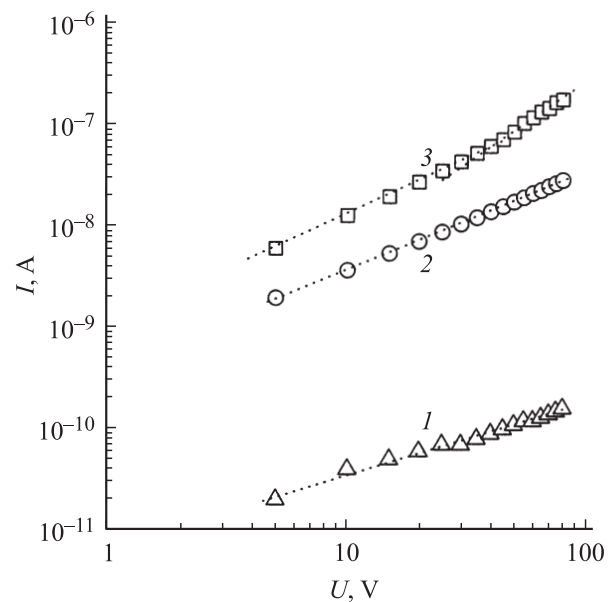


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики образцов: 1 — с одной полимерной пленкой; 2, 3 — с двумя полимерными пленками и расстояниями между электродами 60 и 30 мкм соответственно.

(кривые 3 и 2) показало отличие почти на порядок. Это может означать, что функциональная зависимость значений токов от величины зазора L приближенно имеет обратно пропорциональную кубическую зависимость. В связи с этим напряжение перехода к сверхлинейному участку может соответствовать равенству концентраций инжектированного из электрода заряда и собственных носителей заряда.

В то же время для кривой 2 переход к сверхлинейной зависимости не наблюдается. Последнее может быть связано с тем, что из-за большей величины зазора на втором полимерном образце переход к сверхлинейной зависимости должен происходить при напряжениях, примерно в два раза больших тех, которые были достигнуты в настоящем эксперименте. Отсюда можно сделать вывод, что в использованном диапазоне напряжений (рис. 2) речь идет о свойствах, обусловленных собственными носителями зарядов.

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

На рис. 3 представлены зависимости проводимости полимерной пленки от обратной температуры и величины приложенного напряжения. Эти зависимости можно разделить на две линейные области с разными углами наклона к оси абсцисс. Это может означать, что зависимость от температуры носит экспоненциальный характер с разными энергиями активации при разных температурах. Величина энергии активации равна ~ 0.31 eV в диапазоне 300–180 K и ~ 0.005 eV при низких температурах 180–90 K.

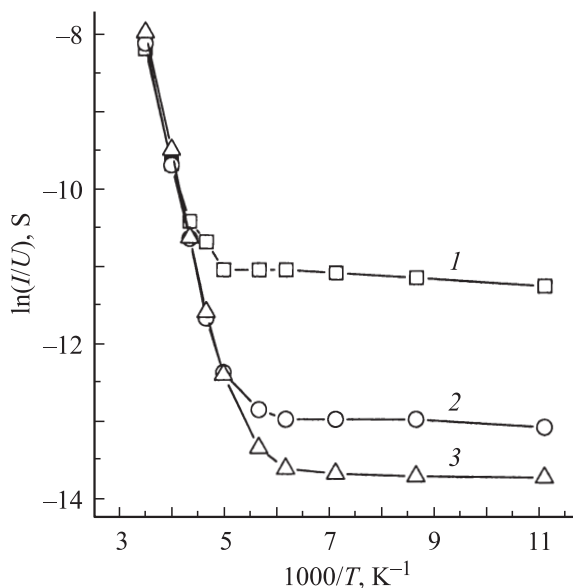


Рис. 3. Зависимости проводимости полимерной пленки от обратной температуры и величины приложенного напряжения: 1 — 270, 2 — 50, 3 — 10 V.

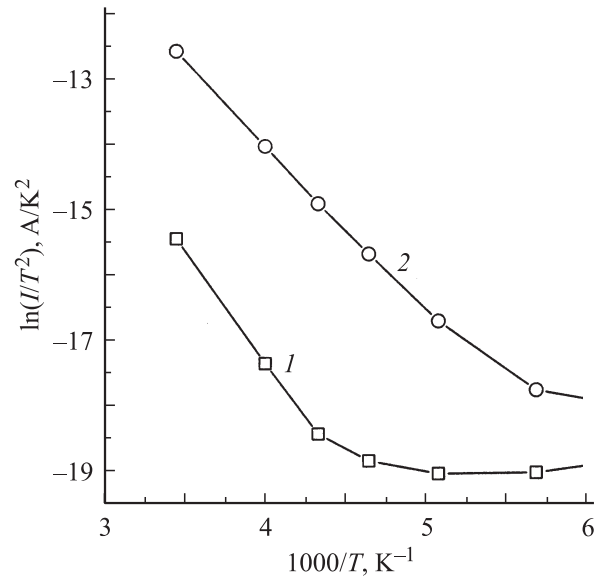


Рис. 4. Зависимости $\ln(I/T^2)$ от $1000/T$ при разных значениях приложенного напряжения: 1 — 10, 2 — 200 V.

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. Это предположение подтверждается зависимостями, построенными в координатах: $\ln(I/T^2) - 1000/T$ при различных напряжениях на образце (рис. 4). 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, 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 230 K 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 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 — энергия активации прыжка [8], которая согласно нашим оценкам составляет очень малое значение: 0.005 eV. При высоких температурах, скорее всего, происходит термоактивированный заброс носителей заряда на ловушечные уровни с их последующим прыжковым переносом по этим уровням.

Шероховатость поверхностей пленок на отдельных этапах создания многослойной структуры

Тип поверхности	R , nm (в области электродов)	R , nm (в зазоре между электродами)
Поверхность структуры без полимера	0.25–0.3	0.75–0.85
После нанесения нижней полимерной пленки	1.7–1.9	1.8–2
После процесса травления	0.5–0.55	1.8–2
После нанесения верхней полимерной пленки	0.4–0.45	0.3–0.35

В подавляющем большинстве работ [9,10] в качестве транспортного слоя используются относительно узкозонные полимерные материалы. Считается, что транспорт заряда лимитируется потенциальным барьером, возникающим на границе металл–полимер или металл–полупроводник. Параметры барьера на границе полимера, определяемого из соотношения между работой выхода металла и энергией электронного сродства полимера, в этом случае хорошо коррелируют с экспериментальными данными. Транспортные свойства широкозонных полимеров ($E_g > 3$ eV) не укладываются в традиционное представление о надбарьерном переносе заряда, так как высота барьера в этом случае должна быть очень большой и составлять 1–2 eV. По-видимому, барьеры формируются на границе металл–полимер таким образом, что их высота определяется не соотношением между работой выхода металла и энергией электронного сродства полимера, а разницей между энергией уровня Ферми контактирующего электрода и энергией ловушечных уровней, образующихся вблизи середины запрещенной зоны полимера. Именно по этой зоне ловушечных состояний и происходит прыжковый транспорт заряда, как это было показано в работе [11].

Известно, что объемная проводимость исследуемых полимеров является дырочной. В то же время возникновение высокопроводящего состояния связано с электронной проводимостью [12]. Возникает вопрос о типе носителей заряда, обуславливающих повышенную проводимость граничного транспортного слоя. Ответить на этот вопрос можно было бы исходя из анализа передаточных характеристик транзисторных структур. Поэтому рассмотрим результаты измерений ВАХ образцов, приготовленных на кремниевых пластинах с расположением электродов, аналогичным конфигурации полевого транзистора (см. рис. 1, *b*).

Создание транспортного слоя осуществлялось в три этапа: нанесение нижней полимерной пленки толщиной 7–10 nm, травление этой пленки с поверхности металлических электродов и нанесение верхней полимерной пленки толщиной 30–40 nm. Контроль толщины и состояния поверхности пленок на каждом из этапов осуществлялся при помощи атомно-силового микроскопа (АСМ).

На рис. 5 приведены изображение полученной структуры и профиль поверхности. На каждом из этапов определялись значения среднеквадратичной шероховатости R в области прямоугольников (см. рис. 5, *a*), т.е. на поверхности электрода и в межэлектродном зазоре.

Из анализа этих значений (см. таблицу) можно сделать следующие выводы. Шероховатость нижней полимерной пленки значительно превосходит шероховатость поверхности верхней, что связано с разницей в толщине этих пленок. Процесс травления приводит практически к полному очищению поверхности электродов от полимерной пленки и к улучшению электрического контакта с верхней пленкой. Однако в процессе травления полимерная пленка в промежутках между электродами сохраняется.

На полученной структуре была измерена зависимость тока между стоком и истоком (боковыми электродами) от величины потенциала, подаваемого на затвор (нижний омический электрод кремниевой пластины) (рис. 6). Измеренная характеристика называется передаточной, и она показывает, что величина тока увеличивается почти на пять порядков по сравнению со структурой с однослойной полимерной пленкой (токи в этом случае малы и составляют < 10 fA). Характер полученной кривой свидетельствует о том, что носителями, ответственными за перенос заряда, являются электроны. Действительно, повышение тока наблюдается при положительных значениях потенциала на затворе.

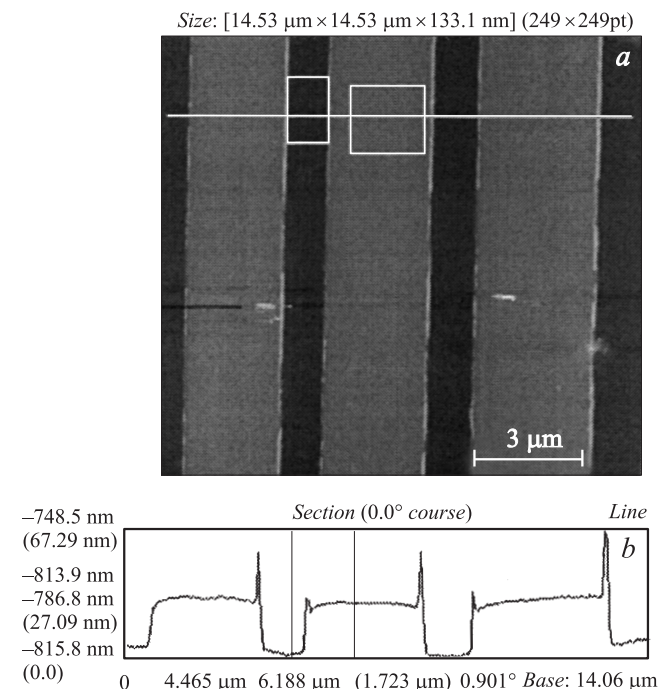


Рис. 5. АСМ-изображение поверхности многослойной пленочной структуры на кремнии (*a*) и профиль поверхности (*b*).

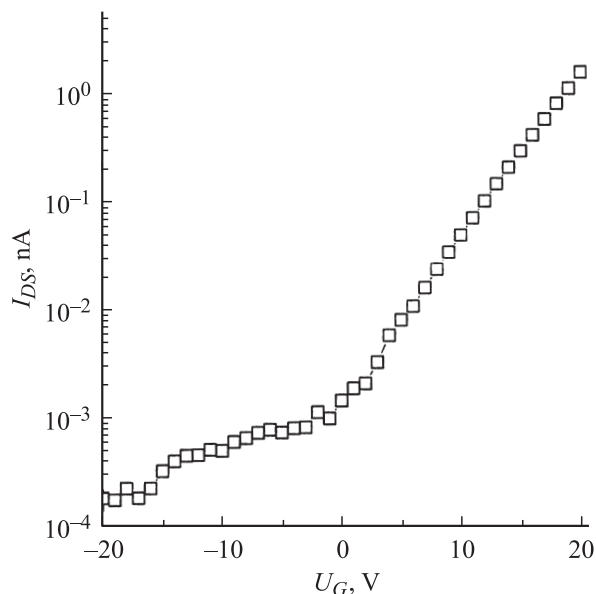


Рис. 6. Зависимость тока между электродами (стоком и истоком) от величины потенциала, подаваемого на нижний омический электрод кремниевой пластины (затвор).

Можно предположить, что структура границы двух полимерных слоев будет отличаться от равновесной структуры в объеме образца. Исследования, представленные в [13], показывают, что полимеры, имеющие боковые функциональные группы, должны ориентироваться в сторону границы раздела этими группами. Последнее может привести к селективному упорядочению этих группировок на поверхности и увеличению их локальной концентрации за счет плотной упаковки. В исследованных полимерах боковой группировкой является фталидная группа, которая и может быть ориентирована соответствующим образом относительно поверхности пленки. В принципе, этот вывод не противоречит предположению о возможности образования зоны локализованных уровней транспортного слоя с участием боковых фталидных группировок молекул полимера, которые, согласно [14], являются электронными ловушками.

Заключение

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. Можно предположить, что граница раздела полимерных пленок способствует преимущественной встречной ориентации боковых фталидных фрагментов, обладающих заметным дипольным моментом [15]. Такая ориентация приводит к увеличению локальной „двумерной“ концентрации электронных ловушек, которыми являются фталидные группировки, что не противоречит

результатам работы [13]. Захват избыточного заряда, инжектированного из электродов, на фталидные группы полидифениленфталида приводит к появлению глубоких локализованных состояний в запрещенной зоне полимера [15,16]. Эти 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 электронной электропроводимостью. Согласно температурным измерениям, особенности переноса заряда по этому слою можно охарактеризовать в рамках моделей прыжкового транспорта по ловушечным уровням и термоэлектронной эмиссии Шоттки. Величина эмиссии зависит от высоты потенциального барьера на границе электрод-транспортный слой, что открывает дополнительные возможности управления величиной тока по транспортному слою путем подбора материала электрода.

Список литературы

- [1] *Vazquez H., Gao W., Flores F. et al.* // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 71. P. 41 306.
- [2] *Avilov L., Cornil J.* // Int. Conf. Nanomeeting-2007. Minsk, 2007. P. 110.
- [3] *Компанеев А.С.* Теоретическая физика. М.: ГИТТЛ, 1957. 563 с.
- [4] *Салазкин С.Н.* // Высокомолекулярные соединения Б. 2004. Т. 46. С. 1244.
- [5] *Бунаков А.А., Лачинов А.Н., Салихов Р.Б.* // ЖТФ. 2003. Т. 73. Вып. 5. С. 104–108.
- [6] *Ламперт М., Марк П.* Инжекционные токи в твердых телах. М.: Мир, 1973. 416 с. (Lampert M., Mark P. Current Injection in Solids. Acad. N.Y.: Press 1970).
- [7] *Зу С.* Физика полупроводниковых приборов. М.: Мир, 1984. Кн. 1. 456 с. (Sze S.M. Physics of Semiconductor Devices. N Y: Wiley, 1981).
- [8] *Мотт Н., Дэвис Э.* Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982. Т. 1. С. 252. (Mott N.F., Davis E.A. Electron Processes in Non-Crystalline Materials. Oxford: Clarendon, 1979).
- [9] *Halik M., Klauk H., Zschieschang U. et al.* // Nature. 2004. Vol. 14. P. 2987.
- [10] *Salleo A., Chen T.W., Volkel A.R. et al.* // Phys. Rev. B. 2004. Vol. 70. P. 15 311.
- [11] *Salikhov R.B., Lachinov A.N., Rakhmeyev R.G.* // J. Appl. Phys. 2007. Vol. 101. P. 053 706.
- [12] *Тамеев А.Р., Лачинов А.Н., Салихов Р.Б., Бунаков А.А., Ванников А.В.* // ЖФХ. 2005. Т. 79. № 12. С. 2266–2259.
- [13] *Schefefold F., Budkowski A., Steiner U. et al.* // J. Chem. Phys. 1996. Vol. 104. P. 8795.
- [14] *Johansson N., Lachinov A.N., Stafstrom S., Salaneck W.K.* // Synth. Metals. 1994. Vol. 67. P. 319–322.
- [15] *Лачинов А.Н., Загуренко Т.Г., Корнилов В.М. и др.* // ФТТ. 2000. Т. 42. Вып. 10. С. 1882–1888.
- [16] *Duke C.B., Fabish T.J.* // Phys. Rev. Lett. 1976. Vol. 37. N 16. P. 1075.