

Перенос заряда в тонких полимерных пленках полиарилефталидов

© Р.Б. Салихов, А.Н. Лачинов*, А.А. Бунаков

Башкирский государственный педагогический университет,
450000 Уфа, Россия

* Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра
Российской академии наук,
450075 Уфа, Россия

E-mail: salikhov@bspu.ru

(Поступила в Редакцию 16 марта 2006 г.)

В тонких пленках полиарилефталидов наблюдаются переходы из диэлектрического в высокопроводящее состояние. Настоящая работа посвящена исследованию температурной зависимости проводимости тонких пленок широкозонных полимерных диэлектриков, определению характера релаксации избыточного заряда и выявлению механизмов его переноса в области, предшествующей переходу в высокопроводящее состояние. Показано, что в пленочных образцах полиарилефталидов основным механизмом переноса заряда является прыжковый транспорт по ловушечным состояниям в запрещенной зоне.

PACS: 73.61-г

1. Введение

За последние тридцать лет были открыты новые полимерные материалы с электропроводностью, лишь немного уступающей электропроводности металлов. Первым проводящим полимером, с которого началось развитие исследований в данном направлении, был полиацетилен. В виде твердых серебристых пленок в 1974 г. его впервые синтезировал из ацетилена Хидеки Ширакава в Токійском технологическом институте. В 1977 г. Ширакава одновременно с Хигером и Макдиармидом установили, что частичное окисление полиацетилена с молекулярным иодом или другими реагентами увеличивает его проводимость в 10^9 раз [1]. Работы этих ученых послужили толчком к созданию множества приборов на основе проводящих полимеров, таких, как сенсорные и электрохимические датчики, полимерные батарейки, электролюминесцентные диоды и органические транзисторы.

Большое количество работ посвящено изучению высокопроводящего металлоподобного состояния в тонких полимерных пленках. Так, например, в работах [2–4] было проведено исследование проводимости пленок окисленного полипропилена в зависимости от электрического поля, температуры, давления, геометрии образца и материала подложки. Авторы обосновали предположение о проводящих областях — узких каналах — и установили, что канал в окисленном полипропилене обладает при 300 К сверхвысокой проводимостью, а величина сопротивления представляет собой сопротивление растекания, которое сосредоточено в массивном электроде.

Авторы работ [5–8] показали, что в тонких пленках полидибензилефталата наблюдаются переходы из диэлектрического в высокопроводящее состояние, индуцированные такими относительно слабыми внешними физическими воздействиями, как одноосное механическое давление, электрическое поле, температура или бомбардировка электронным пучком. Особенность этого явления заключается в том, что высокопроводящее

состояние обладает температурной зависимостью проводимости, типичной для металлов, и величина удельной проводимости может быть чрезвычайно высокой ($> 10^5 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$). Также пленки полимера в высокопроводящем состоянии обладают высокой анизотропией удельной проводимости и имеют доменную структуру: диэлектрическая матрица окружает наноразмерные проводящие домены. Диаметр домена меняется от 25 до 1000 nm (в зависимости от толщины пленки полимера). В то же самое время параметры, характеризующие начальное диэлектрическое состояние следующие: запрещенная зона 4.3 eV, электронная работа выхода 4.2 eV, и первый потенциал ионизации 6.2 eV [9].

Вопросы, связанные с определением условий возникновения проводящего состояния в тонких пленках широкозонных полимерных диэлектриков, с релаксацией избыточного заряда и механизмами его переноса, представляют большой интерес как с фундаментальной, так и с практической точек зрения. В настоящее время эти вопросы остаются наименее изученными. В связи с этим целью данной работы явилось исследование особенностей переноса заряда в тонких полимерных пленках в области, предшествующей переходу в высокопроводящее состояние.

2. Получение образцов и методика измерений

Выбор полидибензилефталата (ПДФ) из класса полиарилефталидов (рис. 1) в качестве объекта исследования объясняется его хорошими пленкообразующими свойствами как на металлических, так и на полупроводниковых подложках. В [10] показано, что ПДФ при определенных технологических условиях формирует непрерывные и однородные пленки толщиной 0.05–10 μm . Помимо этого полимер не имеет никаких температурных особенностей в поведении удельной проводимости

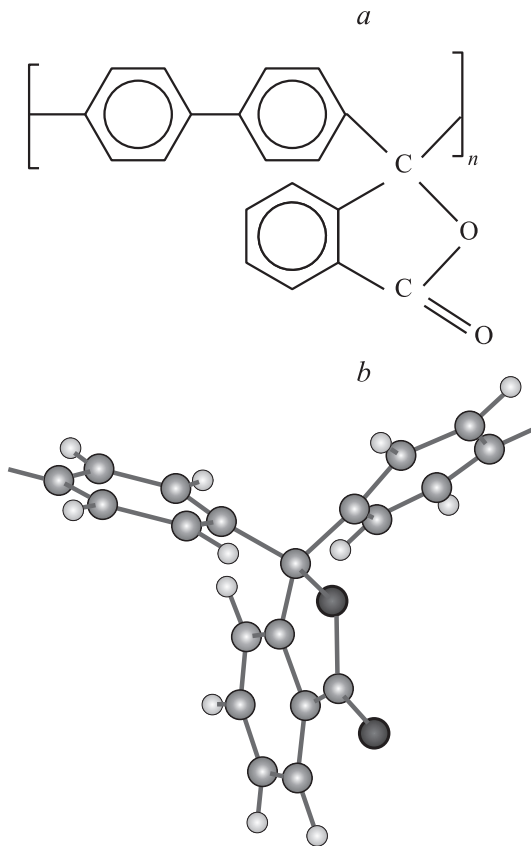


Рис. 1. Структурная формула (а) и модельное трехмерное изображение (b) полидифенилтерфталата.

до температуры размягчения (360°C в воздухе). Также ПДФ является наиболее исследованным полимером, в котором индуцируется высокопроводящее состояние. Качество и однородность пленок ПДФ были проверены при помощи оптической микроскопии, как описано в [11].

Для измерения были использованы образцы типа „сэндвич“: металл–полимер–металл, в которых в качестве подложки использовали пластину тонкого стекла. Медные электроды наносились в вакууме методом термодиффузионного напыления на установке ВУП 4М. Нанесение полимерной пленки проводилось методом центрифугирования из раствора полимера в циклогексаноне. После этого образцы выдерживались в течение 30 минут при комнатной температуре, затем помещались в сушильный шкаф на 60 минут при температуре 150°C для удаления остатков растворителя. Толщина полимерной пленки составляла $0.8\text{--}1.4\ \mu\text{m}$ в зависимости от концентрации раствора. Толщина полимерной пленки контролировалась при помощи микроинтерферометра МИИ 4. Измерения вольтамперных характеристик образцов типа металл–полимер–металл проводились по стандартной методике.

Температурные измерения проводились в диапазоне $90\text{--}30\ \text{K}$ 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 термпарным методом.

3. Результаты и их обсуждение

Для выяснения особенностей переноса заряда были проведены измерения вольтамперных характеристик при различных температурах на пленках, находящихся в непроводящем состоянии. Полученные характеристики носят нелинейный характер, но при этом зависимости проводимости пленки от обратной температуры ($\ln(I/U)$ от $1000/T$) оказывается возможным аппроксимировать двумя линейными участками (рис. 2).

Из графиков, представленных на рис. 2, следует, что по крайней мере действуют два механизма проводимости, которые можно обнаружить в соответствующих интервалах температур с различными энергиями активации.

При температурах, близких к комнатной, значение энергии активации существенно меньше ширины запрещенной зоны и может, по-видимому, свидетельствовать о прыжковом характере переноса носителей заряда с переменной длиной прыжка по состояниям, находящимся глубоко в запрещенной зоне вблизи энергии E_t . Такой процесс в предположении, что проводимость осуществляется электронами, описывается выражением

$$\sigma \sim \exp[-(E_t - E_F + w)/kT], \quad (1)$$

где E_F — уровень Ферми, лежащий примерно в середине запрещенной зоны, а w — энергия активации прыжка. Причем основной вклад в температурную зависимость проводимости вносит множитель, определяющий активацию носителей в область локализованных состояний. Как видно из (1), энергия активации в основном определяется разностью E_t и E_F и составляет величину $0.26\ \text{eV}$.

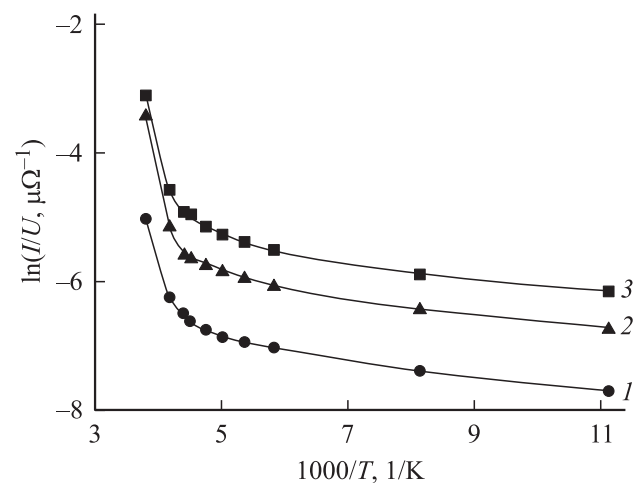


Рис. 2. Зависимость проводимости полимерной пленки от обратной температуры и величины электрического поля. E , V/cm : 1 — $2 \cdot 10^5$, 2 — $3 \cdot 10^5$, 3 — $3.5 \cdot 10^5$.

В проводимость пленок в низкотемпературной области 120–90 К, по-видимому, будут вносить вклад электроны с энергией вблизи уровня Ферми E_F , совершающие прыжки между локализованными состояниями (ближайшими соседями). В этом случае зависимость удельной проводимости от температуры имеет вид

$$\sigma \sim \exp[-w'/kT], \quad (2)$$

где w' — энергия активации прыжка, примерно равная половине ширины области локализованных состояний. Из рис. 2 следует, что величина w' должна быть порядка 0.005 eV. Следует уточнить, что, согласно Мотту [12], в низкотемпературной области мы должны были бы получить зависимость $\sigma \sim \exp[-B/T^{1/4}]$. Однако проверить это было невозможно из-за ограниченного температурного интервала, исследованного в настоящей работе.

Чтобы уточнить вклад полевой ионизации ловушек в перенос заряда в полимерных образцах, изучались зависимости проводимости пленок в координатах $\ln(I/U)$ от $U^{1/2}$, т.е. в координатах Пула–Френкеля (рис. 3). Экспериментальные точки в пределах погрешности измерений хорошо укладываются на прямую линию.

Согласно модели Пула–Френкеля зависимость подвижности от напряженности электрического поля должна удовлетворять феноменологическому уравнению Гилла [13]

$$\mu = \mu_0 \cdot \exp\left[-\frac{E_a}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right], \quad (3)$$

где $E_a = E_a(0) - \beta F^{1/2}$ — энергия активации, причем $E_a(0)$ — энергия активации в нулевом поле; β — коэффициент; F — напряженность приложенного электрического поля; T_0 — характеристическая температура; μ_0 — подвижность в отсутствие ловушек; k — постоянная Больцмана. Коэффициент β определяется из тангенса угла наклона полевой зависимости подвижности в координатах $\ln\mu - F^{1/2}$. Значение β , определенное из зависимости, представленной на рис. 3, составляет величину $1.27 \cdot 10^{-4} \text{ eV}(\text{cm/V})^{1/2}$. Если коэффициент β интерпретировать в рамках модели Пула–Френкеля, рассматривающего освобождение носителя заряда из кулоновского центра локализации, то $\beta_{P-F} = [e^3/(\pi\epsilon\epsilon_0)]^{1/2}$ и его расчет дает значение, равное $4.17 \cdot 10^{-4} \text{ eV}(\text{cm/V})^{1/2}$ при статической диэлектрической проницаемости $\epsilon = 3.4$. Как видно, экспериментально найденные значения β в 3.3 раза меньше β_{P-F} , следовательно, с помощью модели Пула–Френкеля нельзя достаточно адекватно интерпретировать полученные зависимости. Следует отметить, что, скорее всего, в неупорядоченных органических матрицах не реализуется механизм Пула–Френкеля из-за отсутствия в подавляющем большинстве органических материалов заметных концентраций заряженных транспортных центров [14].

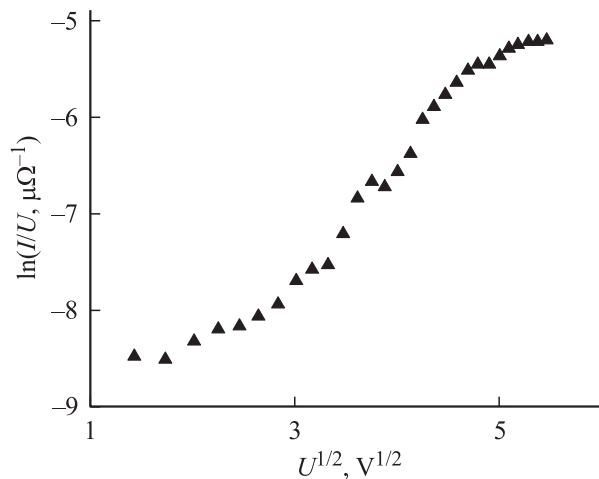


Рис. 3. Зависимость проводимости пленки от величины приложенного напряжения.

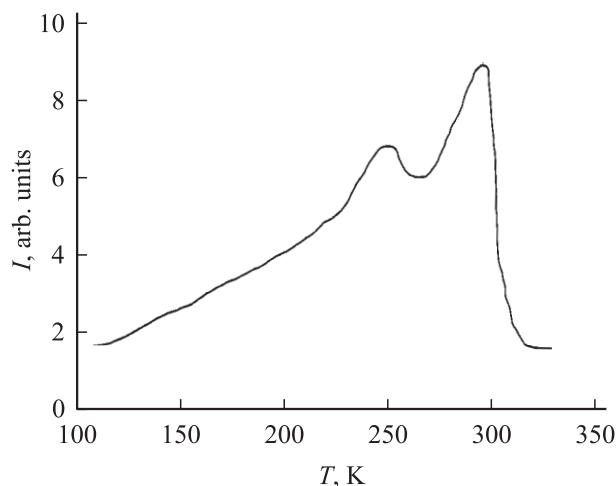


Рис. 4. Зависимость интенсивности инфракрасного поглощения от температуры [15].

Чтобы выявить особенности температурной зависимости проводимости с точки зрения молекулярной динамики были привлечены измеренные ранее ИК спектры поглощения полимерных пленок [15].

Анализ спектров показал, что наибольшие изменения происходят в области частот $\nu \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ при температурах, близких к 250 и 300 К (рис. 4). В этой области спектра наблюдается двойная линия 1595–1608 cm^{-1} , типичная для осцилляций C=C-связей фенильного кольца бокового фталидного фрагмента [16]. Наблюдающиеся при нагревании изменения в ИК спектре ПДФ, вероятно, вызваны релаксационными возбуждениями этих связей.

Использование метода инфракрасной спектроскопии позволило выявить, каким образом происходит релаксация избыточного заряда. В [17,18] показано, что захват избыточного электрона боковым фталидным фрагментом может привести к следующим последствиям:

молекула переходит в новое энергетически устойчивое положение с иной геометрией, а в области запрещенных энергий возникают глубокие электронные состояния. По-видимому, резкое увеличение интенсивностей линий именно бокового фталидного фрагмента в колебательном спектре полимера отражает факт перехода молекулы в новое состояние в результате захвата электрона на молекулярную ловушку. Регистрация максимальных амплитуд в инфракрасном спектре поглощения в интервале температур 300–250 К, свидетельствующая о возможности образования глубоких ловушечных уровней, указывает на обоснованность предложенных выше моделей переноса заряда.

В серии работ Басслера и сотрудников [19,20] детально развита следующая модель переноса носителя заряда. Органическая матрица с внедренными в нее транспортными центрами моделируется кубической решеткой с ребром a , в каждом узле которой расположен транспортный центр. Положение энергетического уровня E , участвующего в транспорте зарядов, для каждого центра есть независимая случайная величина из-за случайного и некоррелированного влияния окружения. Соответствующая плотность состояний описывается гауссовым распределением

$$\rho(E) = (2\pi\sigma^2)^{-1/2} \exp\left(-\frac{E^2}{2\sigma^2}\right). \quad (4)$$

Дополнительным обоснованием такого выбора $\rho(E)$ является экспериментально обнаруженная гауссова форма полос поглощения и флуоресценции многих полимеров.

Конкретные расчеты в рамках описанной модели удалось провести только с помощью численного моделирования методом Монте-Карло. Полевая зависимость подвижности имеет S -образный характер, ее средняя часть приблизительно отвечает линейной зависимости $\ln \mu$ от $F^{1/2}$. На основании таких расчетов была предложена модель прыжкового транспорта по центрам с гауссовым распределением энергетических уровней. Анализ результатов, полученных в [18,19] и в настоящей работе, может свидетельствовать в пользу предложенной выше прыжковой модели переноса заряда в области, предшествующей переходу в высокопроводящее состояние.

4. Заключение

Таким образом, исследования, проведенные в настоящей работе, позволяют сделать предположения об основных механизмах переноса заряда в пленочных образцах полиарилфталидов. Перенос заряда является прыжковым и осуществляется по области локализованных состояний, лежащих глубоко в запрещенной зоне. Прыжковая модель переноса заряда имеет свои особенности и характеризуется различными энергиями активации в разных температурных интервалах. Наличие глубоких ловушечных уровней в запрещенной зоне подтверждается исследованиями релаксации избыточного заряда.

Список литературы

- [1] C.K. Chiang, Jr. C.R. Ficher, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau, A.G. McDiarmid. *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1098 (1977).
- [2] В.М. Архангородский, Е.Г. Гук, А.М. Ельяшевич, А.Н. Ионов, В.М. Тучкевич, И.С. Шлимак. *ДАН СССР* **309**, 603 (1989).
- [3] В.М. Архангородский, А.Н. Ионов, В.М. Тучкевич, И.С. Шлимак. *Письма в ЖЭТФ* **51**, 56 (1990).
- [4] А.М. Ельяшевич, А.Н. Ионов, М.М. Ривкин, В.М. Тучкевич. *ФТТ* **34**, 3457 (1992).
- [5] А.Н. Лачинов, А.Ю. Жеребов, В.М. Корнилов. *ЖЭТФ* **102**, 187 (1992).
- [6] А.Н. Лачинов, А.Ю. Жеребов, В.М. Корнилов. *Письма в ЖЭТФ* **52**, 742 (1990).
- [7] A.N. Lachinov, A.Yu. Zherebov, N.G. Zolotukhin. *Synth. Metals* **59**, 377 (1993).
- [8] A.N. Ionov, A.N. Lachinov, M.M. Rivkin, V.M. Tuchkevich. *Solid State Commun.* **82**, 609 (1992).
- [9] B.G. Zykov, V.N. Baydin, Z.Sh. Bayburina, M.M. Timochenko, M.G. Zolotukhin, A.N. Lachinov. *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenomena* **61**, 123 (1992).
- [10] J.R. Rasmussen, Th. Kugler, R. Erlandsson, A. Lachinov, W.R. Salaneck. *Synth. Metals* **76**, 195 (1996).
- [11] О.А. Скалдин, А.Ю. Жеребов, В.В. Делев, А.Н. Лачинов, А.Н. Чувывров. *Письма в ЖЭТФ* **51**, 141 (1990).
- [12] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах*. Т. 1. Мир, М. (1982). 368 с.
- [13] W.G. Gill. *J. Appl. Phys.* **43**, 5033 (1972).
- [14] А.В. Ванников, А.Д. Гришина, С.В. Новиков. *Успехи химии*. **63**, 107 (1994).
- [15] A. Zherebov, A. Lachinov, V. Kornilov. *Synth. Metals* **84**, 917 (1997).
- [16] M.G. Zolotukhin, A.A. Panasenko, V.S. Sultanova, E.A. Sedova, L.V. Spirikhin, L.M. Khalilov, S.N. Salazkin, S.R. Rafikov. *Makromol. Chem.* **186**, 1747 (1985).
- [17] N. Johansson, A.N. Lachinov, S. Stafstrom, W.R. Salaneck. *Synth. Metals* **67**, 319 (1994).
- [18] А.А. Бунаков, А.Н. Лачинов, Р.Б. Салихов. *ЖТФ* **73**, 104 (2003).
- [19] L. Pautmeier, R. Richert, H. Bassler. *Synth. Metals* **37**, 271 (1990).
- [20] R. Richert, L. Pautmeier, H. Bassler. *Phys. Rev. Lett.* **63**, 547 (1989).