

Влияние избыточного давления на дрейфовую подвижность носителей заряда в пленках полидифениленфталида

© А.Р. Тамеев¹, Р.Г. Рахмеев², В.Р. Никитенко³, Р.Б. Салихов⁴, А.А. Бунаков⁴,
А.Н. Лачинов², А.В. Ванников¹

¹ Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Москва, Россия

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

³ Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“,
Москва, Россия

⁴ Башкирский государственный педагогический университет им. Акмуллы,
Уфа, Россия

E-mail: tameev@elchem.ac.ru

(Поступила в Редакцию 5 апреля 2010 г.
В окончательной редакции 6 июня 2010 г.)

Изучен электронно-дырочный транспорт в пленках полидифениленфталида. Методом измерения времени пролета исследована зависимость дрейфовой подвижности носителей заряда от избыточного механического давления. Обнаружено, что с увеличением толщины пленки полимера происходит переход от дисперсионного к квазидисперсионному транспорту носителей заряда. В тонких пленках в предпороговой области (т.е. перед переключением образцов в высокопроводящее состояние под действием избыточного давления) подвижность электронов возрастает, превышая подвижность дырок. Экспериментальные результаты обсуждены в рамках модели, описывающей транспорт по каналам, сформированным из метастабильных электронно-дырочных пар.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 09-03-00616).

1. Введение

В последнее десятилетие исследованию транспорта носителей заряда в твердофазных тонких пленках и слоях полимерных материалов уделяется особое внимание в связи с развитием органической электроники. С точки зрения физики твердого тела полимеры как неупорядоченные системы дают уникальные возможности для изучения процессов генерации, инжекции, переноса носителей заряда. К одному из перспективных классов полимеров следует отнести полиарилеифталиды, в тонких пленках которых наблюдают уникальные электрофизические явления [1]. В частности, в них возможен переход к высокой металлоподобной проводимости без химического легирования. Например, показано скачкообразное повышение электрической проводимости полимерного диэлектрика на несколько порядков величины в структуре электрод/полимер/электрод в ходе одноосного сжатия при давлении около 10 кПа в поле напряженностью несколько единиц $V \cdot \text{cm}^{-1}$. Следует отметить, что эффект переключения проводимости полимерной пленки наблюдается, если ее толщина не превышает некоторое критическое значение d_c . Для одного из полимеров этого класса — полидифениленфталида (ПДФ) — оценка подвижности носителей заряда в пленках толщиной меньше критической была выполнена ранее на основании вольт-амперных характеристик, измеренных в режиме тока, ограниченного пространственным заря-

дом [2]. Показано, что в обычных условиях основными носителями заряда в ПДФ служат дырки.

Для более полного понимания процессов, сопровождающих переключение пленок ПДФ в высокопроводящее состояние (ВПС), необходимо провести сравнение особенности транспорта носителей заряда в пленках толщиной меньше и больше критической толщины. В настоящей работе при помощи времяпролетного метода выполнено экспериментальное исследование транспорта носителей заряда в пленках ПДФ. В частности, определена дрейфовая подвижность дырок и электронов в зависимости от приложенного давления в пленках различной толщины, изучен характер протекания тока и тип основных носителей заряда в предпороговой области переключения проводимости.

2. Экспериментальная часть

Среди экспериментальных методов, позволяющих определить подвижность носителей заряда в неупорядоченных средах, метод регистрации времени пролета (ВП) носителей заряда признан как метод прямого измерения дрейфовой подвижности, не требующей расчета ее значения с привлечением аналитических моделей. ВП-измерения выполняют следующим образом [2–6]: к электродам прикладывают постоянное электрическое поле F , облучают образец импульсом света и регистрируют переходный ток, вызванный дрейфом узкого пакета

фотоинжектированных монополярных носителей заряда через полимерный слой толщиной d . После прибытия переднего фронта пакета к коллекторному электроду ток спадает быстрее. Момент времени, соответствующий изменению кинетики тока, принимают за время пролета (транзита) носителей заряда t_T . Дрейфовую подвижность μ находят из соотношения $\mu = d/Ft_T$. ВП-эксперимент проводят в режиме малого сигнала (дифференциальный режим), выдерживая условия $q \leq 0.05C_S U$ и $R_L C \ll t_T$, где q — суммарный инжектированный заряд, C_S — емкость образца, C — емкость измерительной цепи, U — приложенное напряжение, т.е. суммарный заряд носителей заряда, дрейфующих в слое, настолько мал, что возмущением однородного электрического поля в объеме образца можно пренебречь. При этом используем малую длительность светового импульса $t_{\text{imp}} \ll t_T$ и такой спектральный состав света, при котором поглощение происходит в слое образца или фотогенерационном слое толщиной, пренебрежимо малой в сравнении с d . Благодаря этим условиям ширина пакета фотоинжектированных носителей заряда изначально намного меньше толщины образца. Это обстоятельство позволяет выявить особенности переходного тока.

С помощью указанного режима ВП-эксперимента раздельно измеряли дрейфовую подвижность электронов и дырок. Для этого на металлический электрод подавали потенциал соответствующей полярности: отрицательный для измерения тока электронов, положительный — дырок.

В наших ВП-измерениях источником света служила Хе-лампа (модель 437В Xenon Corp.) с длительностью импульса на полувысоте 20 ns. Спектральный состав и мощность падающего на образец излучения подбирали с помощью светофильтров и нейтральных фильтров. Переходный ток регистрировали цифровым осциллографом Tektronix TDS 3032В с предусилителем ADA 400А. Экспериментальная установка была дополнена держателем образца, который позволял прикладывать к поверхности образца механическое давление до 50 МПа.

Образцы для измерения подвижности носителей заряда ВП-методом имели слоистую диодную структуру („сэндвич“): электрод 1 | полимерный слой | фотогенерационный слой | электрод 2. Пленку полимера получали поливом раствора ПДФ в циклогексаноне на стеклянную подложку с прозрачным электропроводящим слоем ИТО (смесь оксидов индия и олова) с высушиванием при комнатной температуре в течение суток. После этого подложку с пленкой ПДФ отжигали в сушильном шкафу в течение 30 min при температуре 150°C. Далее последовательно наносили фотогенерационный слой толщиной $\leq 0.2 \mu\text{m}$ и металлический электрод 2 методом термического напыления фталоцианина меди (CuPc) и алюминия соответственно в вакууме на установке ВУП-4 при остаточном давлении $1 \cdot 10^{-4}$ Pa. Толщину пленок измеряли с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4. Были исследованы образцы с пленкой ПДФ толщиной от 1 до $9 \mu\text{m}$. В экспериментах погрешность измерений лежала в пределах от 10 до 15%.

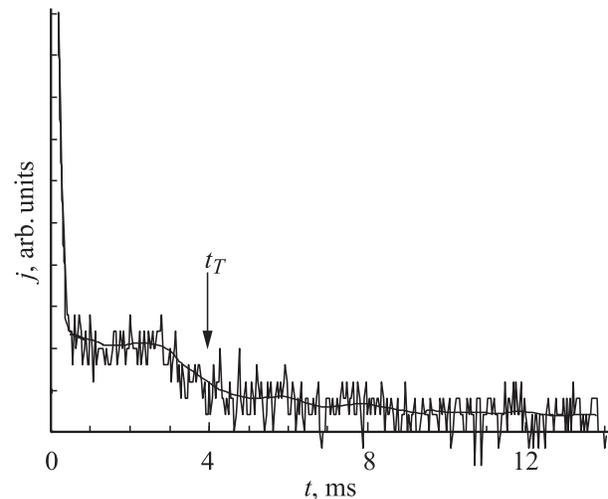


Рис. 1. Осциллограмма переходного тока дырок в образце с пленкой ПДФ толщиной $9 \mu\text{m}$ при напряженности поля $1.1 \cdot 10^5 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$. Сплошная линия соответствует усредненным значениям тока. Стрелкой показано время пролета.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Переходный ток в ВП-эксперименте. На рис. 1 представлена типичная осциллограмма переходного дырочного тока j в относительно толстых пленках ПДФ, к которым мы относим пленки толщиной не менее $5\text{--}6 \mu\text{m}$. На кривой видны начальный спад, участок плато и замедленный спад до нулевого значения. Такая форма переходного тока характерна для недисперсионного транспорта [2]. Точка пересечения асимптот, проведенных через плато и задержанную часть, соответствует времени прибытия переднего фронта пакета носителей заряда на противоположный электрод. В настоящей работе время пролета t_T определяли по координате точки, соответствующей половине величины тока на участке плато. Приблизительно в этот момент времени „центр тяжести“ распределения дрейфующих носителей достигает противоположного электрода [7]. На рис. 1 такая точка указана стрелкой.

На рис. 2 показана типичная экспериментальная кривая переходного тока в относительно тонких пленках ПДФ толщиной $d < 5\text{--}6 \mu\text{m}$. Форма переходного тока характерна для дисперсионного транспорта, при котором дисперсия координат носителей заряда порядка среднего значения координаты, а эффективная подвижность убывает со временем [4,5]. В нормальных координатах $j-t$ на ней обычно отсутствуют какие-либо особенности. Переходный ток, построенный в двойном логарифмическом масштабе ($\lg j - \lg t$), состоит из двух ветвей, каждая из которых приблизительно соответствует асимптотическим степенным законам (см. штриховые линии). Стрелки указывают на точку пересечения продолжений двух асимптот. Соответствующий этой точке момент времени определяет время пролета t_T [3–5]. Транспорт носителей заряда в пленке является прыж-

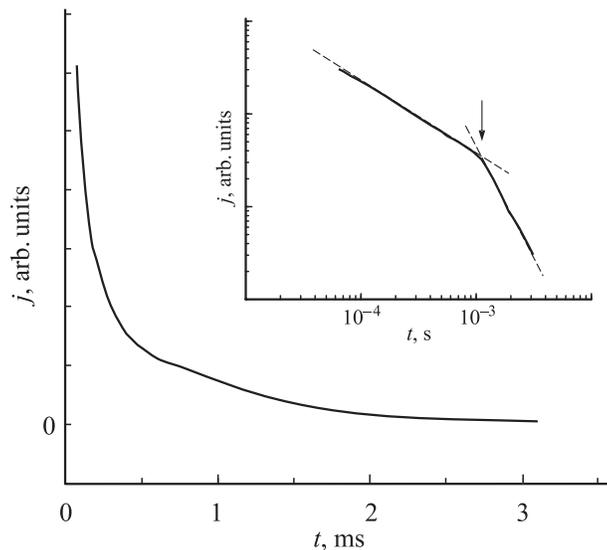


Рис. 2. Переходный ток дырок в нормальных и логарифмических (на вставке) координатах. Стрелкой показано время пролета. Пленка ПДФ толщиной $4.4 \mu\text{m}$, напряженность полз $3.4 \cdot 10^5 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$.

ковым, поскольку все состояния носителей заряда локализованы либо на фталидных, либо на дифенильных фрагментах ПДФ.

Начальное распределение генерированных носителей заряда обычно сильно неравновесное, установление равновесия происходит в процессе переноса и требует, вообще говоря, длительного времени. Сильная неравновесность энергетического распределения носителей приводит к ряду аномальных характеристик их дрейфа и диффузии, известных как дисперсионный транспорт [4,5,8]. В случае относительно тонких пленок ПДФ время пролета оказывается меньше времени установления квазиравновесного режима транспорта [7,9], что и отражается в дисперсионной форме переходного тока (рис. 2). В случае достаточно широкого гауссовского энергетического распределения локализованных состояний [8] граница между дисперсионным и квазиравновесными режимами переноса размыта. На длительном интервале времени существует режим квазидисперсионного транспорта, когда квазиравновесное значение подвижности носителей уже установилось, но их относительная дисперсия не только аномально велика, но и слабо зависит от времени (как при дисперсионном режиме) вследствие продолжающегося роста со временем коэффициента стимулированной диффузии [7]. С ростом толщины пленки должен иметь место переход от дисперсионного к квазидисперсионному транспорту с характерным участком плато на кривой переходного тока (рис. 1). Следует отметить, что на основе имеющихся данных невозможно судить о том, насколько в наблюдаемом квазидисперсионном режиме носители заряда близки к квазиравновесному распределению.

3.2. Влияние одноосного давления на подвижность. На рис. 3, *a* и *b* представлены семейства кривых переходного тока электронов и дырок соответственно, которые были зарегистрированы в пленках ПДФ толщиной $4.4 \mu\text{m}$ при разных значениях одноосного механического давления. Из них видно, что для обоих типов носителей заряда транспорт имеет дисперсионный характер, а время пролета уменьшается с ростом давления. При этом изменение „степени дисперсионности“ транспорта с повышением давления лежит в пределах погрешности эксперимента.

Зависимость дрейфовой подвижности от приложенного давления приведена на рис. 4 в пленках ПДФ толщиной больше (*a*) и меньше (*b*) критической толщины d_x . Значение d_x лежит в пределах от 3.0 до $3.5 \mu\text{m}$, поскольку при меньшей толщине пленки ПДФ превышение порогового давления $P_x \approx 2.5 \text{ MPa}$ вызывает пере-

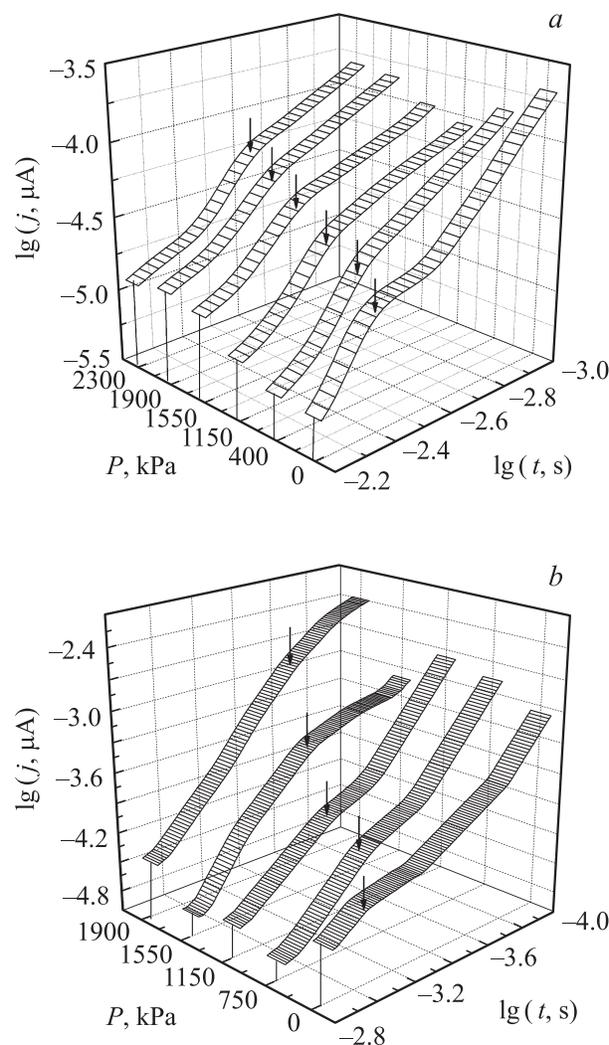


Рис. 3. Кривые переходного тока электронов (*a*) и дырок (*b*) в структуре ПТО/ПДФ/CuPc/Al при разных величинах избыточного механического давления. Стрелками показано время пролета. Пленка ПДФ толщиной $4.4 \mu\text{m}$, напряженность поля $3.4 \cdot 10^5 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$.

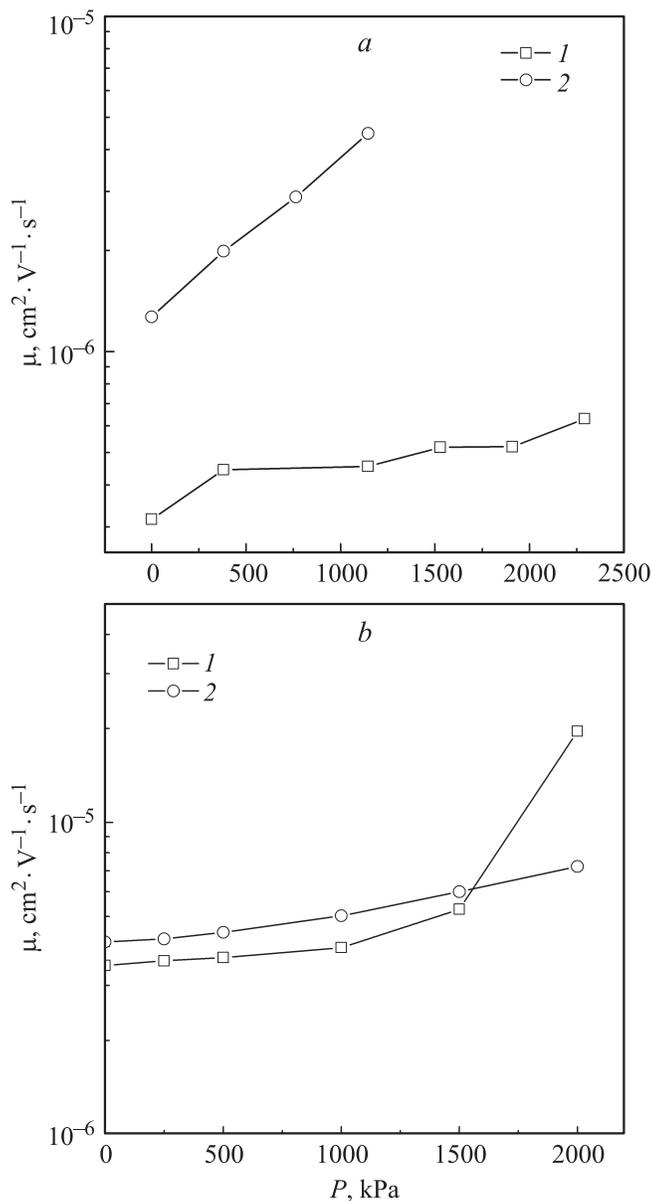


Рис. 4. Зависимость электронной (1) и дырочной (2) дрейфовой подвижности от величины избыточного давления на образец с пленкой толщиной больше (а) и меньше (б) критической толщины. Напряженность поля $3.4 \cdot 10^5 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$.

ключение образца в ВПС. Из рисунка видно, что при обычных условиях, когда избыточное давление равно нулю, основными носителями заряда в ПДФ служат дырки, что характерно для подобных полимеров [2]. При этом с повышением избыточного давления подвижность дырок и электронов растет во всех пленках ПДФ. Подчеркнем особенность наблюдаемую в зависимости подвижности носителей заряда от P (рис. 4, б) в пленках ПДФ толщиной меньше d_x : начиная с определенного давления, подвижность электронов становится выше, чем подвижность дырок.

Повышение дрейфовой подвижности носителей заряда с увеличением избыточного давления служит признаком

формирования новых условий для транспорта заряда в полимерной пленке. Ранее аналогичное изменение эффективной подвижности носителей заряда в ПДФ было обнаружено в результате измерений ВАХ в режиме ТОПЗ [2]. Наблюдаемое увеличение подвижности с повышением давления можно объяснить в рамках механизма транспорта заряда, предложенного в работе [10]. Согласно этой модели, переход структуры в ВПС обусловлен накоплением в некоторой области (видимо, вблизи катода) достаточно высокой плотности метастабильных электрон-дырочных пар (ЭДП). При этом в структуре, состоящей из двух слоев с электронной и дырочной проводимостью, ЭДП образуются путем встречи электронов и дырок, инжектированных с электродов. Электронно- и дырочно-проводящие слои (толщина первого в данном случае близка к нулю) разделены тонким „дефектным слоем“ (ДС), содержащим много глубоких ловушек. Энергетический барьер, возникающей вследствие энергетического беспорядка, препятствует быстрой (ланжевенской) бимолекулярной рекомбинации, что подтверждается экспериментами по задержанной флуоресценции в полимерах [11]. Переключение в ВПС происходит в два этапа: 1) формирование биполярного заряда высокой плотности в ДС (вблизи катода); большинство электронов и дырок при этом образуют долгоживущие пары, разделенные расстоянием менее 1 nm; 2) прорастание высокопроводящих каналов, состоящих из пар, от ДС к электродам, если уровень инжекции достаточно высок. Прыжки носителя из ЭДП в соседнюю кулоновскую яму (т.е. к подошедшему заряду противоположного знака) при высокой плотности ЭДП вызывают цепочку аналогичных прыжков. Это можно рассматривать как движение „кулоновской дырки“ [12,13]. Подвижность „кулоновских дырок“ в ДС сильно возрастает при высоких концентрациях ЭДП

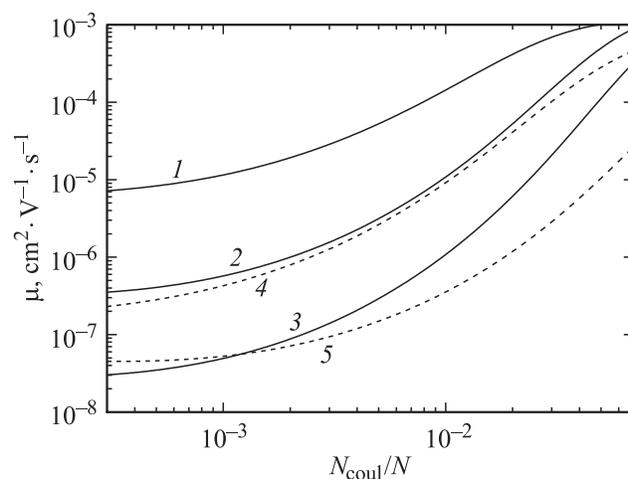


Рис. 5. Зависимость подвижности кулоновских дырок от относительной концентрации пар в дефектном слое. 1–3 $\sigma = 0.1 \text{ eV}$, $b = 0.75 \text{ nm}$, a , nm: 1 — 0.5, 2 — 0.4, 3 — 0.35; 4 — $a = 0.4 \text{ nm}$. $\sigma = 0.13 \text{ eV}$, $b = 0.75 \text{ nm}$; 5 — $a = 0.4 \text{ nm}$, $\sigma = 0.1 \text{ eV}$, $b = 1.0 \text{ nm}$.

вследствие 1) сильного перекрытия кулоновских потенциалов, что сглаживает случайный потенциальный рельеф, и 2) роста плотности носителей заряда, так что все большая часть оставшихся глубоких ловушек заполнена.

Зависимости подвижности „кулоновских дырок“ от относительной концентрации ЭДП в „дефектном слое“ N_{coul}/N , где N — концентрация прыжковых центров, показаны на рис. 5. Метод вычислений подвижности описан в разделе 2 работы [13]. Параметрами являются: a — размер пары, $b = N^{-1/3}$ — среднее расстояние между прыжковыми центрами, σ — ширина гауссовского распределения энергий прыжковых центров [9]. Значение $a = 0.35 \text{ nm}$ отвечает размеру боковой фталидной группы, $b = 0.75\text{--}1 \text{ nm}$ — расстояние между фталидными группами с учетом беспорядка. Подвижность быстро возрастает (особенно при малых значениях a), если относительная концентрация ЭДП превышает примерно 0.01. Диэлектрическая проницаемость слоя ПДФ, а следовательно, и концентрация ЭДП сверхэкспоненциально возрастают с повышением давления до перехода в ВПС [14]. Диэлектрическая проницаемость (концентрация ЭДП) возрастает более чем на порядок величины с повышением давления всего лишь на 50 кПа (см. рис. 4 в [14]). Рост концентрации ЭДП в 10 раз может привести к росту подвижности на несколько порядков величины (рис. 4 и 5).

Применительно к исследованным нами диодным структурам электрод 1 | полимерный слой | фотогенерационный слой | электрод 2 ДС может формироваться вблизи электрода в полимере. Действие избыточного одноосного механического давления на образец вызывает повышение концентрации ЭДП (ввиду роста инжекции), что повышает вероятность формирования каналов высокой проводимости, замыкающих противоположные электроды. Формирование проводящих каналов, начинающихся из ДС, со случайно высокой концентрацией глубоких ловушек может переключить структуру в ВПС [10].

4. Заключение

Таким образом, экспериментально показано, что в пленках ПДФ дрейфовая подвижность носителей заряда лежит в пределах от $3 \cdot 10^{-7}$ до $2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. При обычных условиях дырки более подвижны, чем электроны. Под действием внешнего механического одноосного давления на пленочные образцы ПДФ дрейфовая подвижность носителей заряда увеличивается в несколько раз. В пленках ПДФ, которые имеют толщину меньше некоторого критического значения и способны переключаться в высокопроводящее состояние, с повышением давления основными носителями заряда становятся электроны. Предложена интерпретация полученных данных с привлечением механизма прыжкового переноса носителей заряда по каналам проводимости, сформированным из кулоновских центров локализации.

Список литературы

- [1] А.Н. Лачинов, Н.В. Воробьева. УФН **176**, 1249 (2006).
- [2] А.Р. Тамеев, А.Н. Лачинов, Р.В. Салихов, А.А. Бунаков, А.В. Ванников. ЖФХ **79**, 2266 (2005).
- [3] P.M. Borsenberger, D.S. Weiss. Organic photoreceptors for xerography. Marcel Dekker. N.Y.–Bazel–Hong-Kong (1998). P. 768.
- [4] А.П. Тютнев, В.С. Саенко, Е.Д. Пожидаев, Н.С. Костюков. Диэлектрические свойства полимеров в полях ионизирующих излучений. Наука, М. (2005). 453 с.
- [5] И.П. Звягин. Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках. М. Изд-во МГУ, М. (1984). 192 с.
- [6] А.Р. Тамеев, Т.С. Журавлева, А.В. Ванников, В.А. Сергеев, В.И. Неделькин, С.А. Арнаутов. Хим. физика **5**, 106 (1986).
- [7] В.Р. Никитенко, А.П. Тютнев. ФТП **41**, 1118 (2007).
- [8] H. Bässler. Phys. Status Solidi B **175**, 15 (1993).
- [9] В.Р. Никитенко, А.П. Тютнев, Н.А. Королев. ФТП **43**, 1507 (2009).
- [10] V.R. Nikitenko, A.R. Tameev, A.V. Vannikov, A.N. Lachinov, H. Bässler. Appl. Phys. Lett. **92**, 153 307 (2008).
- [11] B. Schweitzer, V.I. Arkhipov, H. Bässler. Chem. Phys. Lett. **304**, 365 (1999).
- [12] V.I. Arkhipov, E.V. Emelianova, P. Heremans, H. Bässler. Phys. Rev. **72**, 235 202 (2005).
- [13] В.Р. Никитенко, А.Р. Тамеев, А.В. Ванников. ФТП **44**, 223 (2010).
- [14] А.Н. Лачинов, В.М. Корнилов, Т.Г. Загуренко, А.Ю. Жеребов. ЖЭТФ **129**, 728 (2006).