

Оценка энергетического распределения ловушечных состояний в полимерных пленках

© А.С. Накаряков¹, А.Н. Лачинов¹, А.Ф. Пономарев², Е.Е. Цеплин¹, В.А. Антипин³

¹ Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН, Уфа, Россия

² Бирская государственная социально-педагогическая академия, Бирск, Россия

³ Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, Уфа, Россия

E-mail: artems563@mail.ru

(Поступила в Редакцию 16 мая 2011 г.)

Приведены результаты исследования тонких полимерных пленок методами термостимулированных токов и вольт-амперных характеристик. Данные методы позволили обнаружить в запрещенной зоне пленок полидифениленфталида три группы электронных ловушек с максимумами плотности состояния при энергиях 0,5, 1,06 и 2,4 eV относительно дна зоны проводимости. Эти результаты хорошо коррелируют с данными, полученными нами при исследовании спектров возбуждения флуоресценции.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 11-02-01445-А), Программы фундаментальных исследований Президиума РАН П 18, ОФН РАН „Физика новых материалов и структур“ В 73.

1. Введение

Электронные состояния, локализованные в запрещенной зоне широкозонных диэлектриков, играют важную и часто определяющую роль в транспортных свойствах этих материалов. Наиболее ярким примером являются окислы таких металлов, как Ti, V, Sn, Zn, легированных небольшими количествами различных допантов [1]. В этих объектах при ширине запрещенной зоны более 3 eV за счет состояний, локализованных в запрещенной зоне, удается обеспечить транспорт носителей заряда с подвижностями электронов до $10 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ и проводимостью более $10 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ [2]. В тонких пленках широкозонных полимерных материалов класса полиарилефталидов при ширине запрещенной зоны 4,2 eV также наблюдается высокая электропроводность до $10 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$.

Проводимые ранее исследования ловушечных состояний в тонких пленках полидифениленфталида (ПДФ) [3] были направлены на изучение закономерностей поведения термостимулированных токов (ТСТ). В то же время важной проблемой является взаимосвязь между обнаруженными методом ТСТ ловушечными и электронными состояниями, ответственными за транспорт носителей заряда в предпереходной по электрическому полю области переключения. Как в случае ТСТ, так и в случае применения электрического поля можно добиться электронного переключения в полимере. В связи с этим можно предположить, что в процессе переключения могут участвовать одинаковые электронные состояния, расположенные в запрещенной зоне полимера. Однако до сих пор этот вопрос остается открытым. Решить его, по-видимому, можно путем использования комбинированных электрофизических методов, в кото-

рых заселенность ловушек управляется искусственно и при этом регистрируется изменение электрофизических параметров, например, путем измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) образцов. Очевидно, что полимерные пленки должны иметь толщины, при которых можно реализовать электронное переключение в них, однако режимы измерений должны обеспечивать состояние образцов, соответствующее предпереходной области.

В связи с этим в настоящей работе проведено сравнительное исследование ловушечных состояний в тонких (микронной толщины) пленках полиарилефталидов тремя методами: методами термостимулированного тока, вольт-амперных характеристик и фотолюминесценции. Это разные по своей сути методы, однако каждый из них позволяет получить нужную информацию, сравнительный анализ которой может выявить достоверность полученных результатов и их интерпретации.

Целью настоящей работы является сравнительное исследование энергетических характеристик ловушечных состояний в широкозонных полимерных диэлектриках различными экспериментальными методами, а также идентификация этих состояний в запрещенной зоне полимера.

2. Объекты и методы исследования

В качестве объекта исследования использовался полимер из класса полигетероариленов — полидифениленфталид [4]. Полимеры данного класса были синтезированы в группе поликонденсации ИОХ УНЦ РАН методом электрофильной поликонденсации. ПДФ является диэлектриком и обладает следующими параметрами:

ширина запрещенной зоны ~ 4.2 eV, работа выхода электрона ~ 4.2 eV, энергия сродства к электрону ~ 2 eV, первый потенциал ионизации ~ 6.2 eV.

В электрофизических измерениях экспериментальный образец представлял собой многослойную структуру типа „сэндвич“ металл–полимер–металл. Металлические электроды (Al) изготавливались методом термодиффузионного напыления в вакууме. Первый электрод осаждался на поверхность стеклянной полированной пластины, которая служила подложкой для всего образца. Полимерная пленка наносилась методом центрифугирования из раствора в циклогексаноне. Второй (верхний) электрод наносился на поверхность полимерной пленки. Качество и толщина каждого слоя контролировались оптическими методами и с помощью атомно-силовой микроскопии (зондовый микроскоп СММ-2000Т). Характерная толщина полимерной пленки при электрофизических измерениях в данной работе составляла 800 nm.

Спектры ТСТ измерялись по традиционной методике. Образец помещался в вакуумный криостат и охлаждался до температуры, близкой к температуре жидкого азота. Затем для обеспечения условий равномерного заселения ловушек он облучался источником ультрафиолетового излучения (ртутная лампа) в течение 15 min. Затем образец нагревался с постоянной заданной скоростью при постоянной разности потенциалов на электродах. Нагревание образца продолжалось до температуры $T \approx 450$ K, поскольку при более высоких температурах никаких особенностей на экспериментальных зависимостях не наблюдалось.

Измерение ВАХ на постоянном токе производилось в процессе нагрева при различных температурах образца, т.е. в термодинамически неравновесных условиях. При этом температура образца возрастала со скоростью ~ 0.5 K/min по линейному закону в интервале от 100 до 450 K. Измерение ВАХ осуществлялось последовательно по мере роста температуры. За время измерения ВАХ температура образца успевала измениться не более чем на 2 K. Такие условия эксперимента были выбраны для того, чтобы осуществить измерения в режиме последовательной ионизации ловушек по мере увеличения их глубины залегания.

Для вычисления значений энергии активации было использовано несколько методик. Согласно способу температурного положения пика [5], энергию активации можно оценить по температуре максимума данного пика

$$W = 23kT_m, \quad (1)$$

где T_m — температура максимума пика, k — постоянная Больцмана. Способ температурного положения пика может быть использован лишь для грубой оценки энергии активации, поскольку числовой коэффициент в (1) зависит от значений эффективного частотного фактора, скорости нагревания и порядка кинетики релаксационного процесса. Поэтому также производились расчеты глубины залегания ловушечных состояний по способу

начального подъема кривой ТСТ, известному в литературе как способ Гарлика–Гибсона [6]. Наклон прямой, получающийся при построении начального участка пика ТСТ в координатах Аррениуса, позволяет рассчитывать энергию активации по следующему соотношению:

$$\frac{d \ln I(T)}{d(1/kT)} \approx -W. \quad (2)$$

Кроме того, был использован способ частичной полуширины пика [7]. Суть этого способа заключается в следующем. По кривой ТСТ наряду с температурой максимума определяются низкотемпературная (ΔT_-) и высокотемпературная (ΔT_+) полуширины пика, т.е. интервал температур, в пределах которого ТСТ больше или равен половине своего максимального значения. Из условия

$$I(T_m - \Delta T_-) = I(T_m + \Delta T_+) = \frac{1}{2} I(T_m) \quad (3)$$

можно получить выражение для расчета энергии активации по полуширине пика

$$W = G_- \frac{kT_m(T_m - \Delta T_-)}{\Delta T_-} = G_+ \frac{kT_m(T_m + \Delta T_+)}{\Delta T_+}, \quad (4)$$

где G_- , G_+ — коэффициенты, величины которых зависят от порядка кинетики релаксационного процесса и значения эффективного частотного фактора. Согласно [8], в случае кинетики релаксации первого порядка коэффициент G_- в формуле (4) может принимать значения от 1.42 (при значении частотного фактора $\omega \approx 10^{12}$ s $^{-1}$, т.е. слабый перезахват) до 1.5 (при $\omega \approx 10^8$ s $^{-1}$, т.е. сильный перезахват).

3. Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлена типичная зависимость ТСТ от температуры, полученная на структуре алюминий–

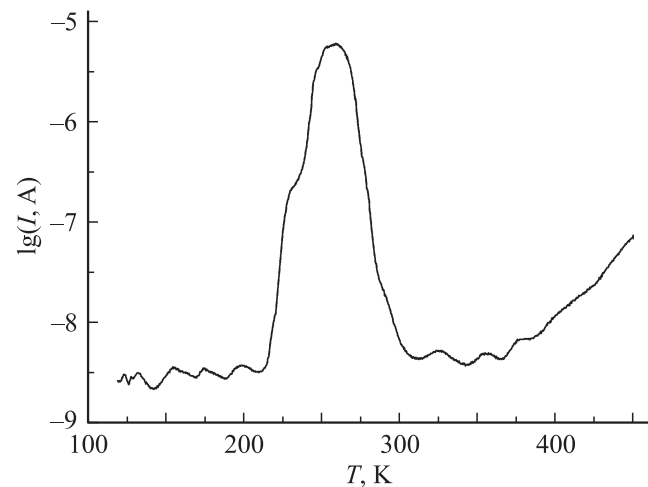


Рис. 1. Температурная зависимость ТСТ структуры алюминий–ПДФ–алюминий, измеренная при скорости нагревания 5 K/min и напряжении на образце 15 V.

Энергия активации и глубина залегания ловушечных состояний в ПДФ

Способ расчета	W, eV	E, eV
По температурному положению максимума пика	0.51	1.02
Способ Гарлика–Гибсона	0.53	1.06
По парциальной полуширине пика	0.53	1.06

ПДФ-алюминий. На данной зависимости наблюдается характерный пик в области температур от 220 до 300 К. Наличие одного пика на температурной зависимости ТСТ полимера в указанном интервале наблюдается и при использовании других металлов в качестве электродов [9], и при разной толщине полимерной пленки.

Результаты расчетов энергии активации и глубины залегания ловушки, равной удвоенному значению энергии активации [10], с использованием описанных выше способов (1)–(4) приведены в таблице.

Анализ результатов расчета показал, что энергии активации, определенные различными способами, дают близкие в пределах погрешности значения.

Типичные ВАХ, полученные в термодинамически неравновесном режиме, представлены на рис. 2. ВАХ исследуемых полимерных образцов имеют ярко выраженный нелинейный характер. Их форма в значительной степени определяется температурой, при которой они были измерены. При низких температурах (116 К) измерение зависимости затруднено из-за очень малой величины электрического тока, протекающего через образец, и слабого влияния на него приложенного напряжения. Повышение температуры позволяет выделить некоторые общие характерные черты ВАХ. В частности, при низких напряжениях зависимость линейна вплоть

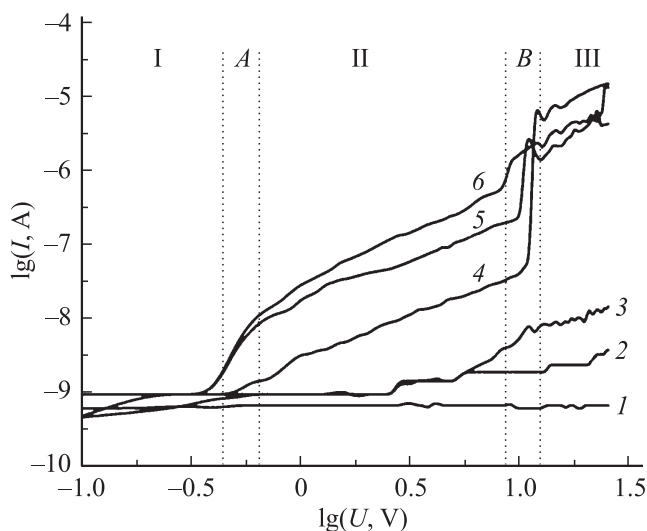


Рис. 2. ВАХ, измеренные в термодинамически неравновесном состоянии при различных температурах. T, K : 1 — 116, 2 — 165, 3 — 216, 4 — 269, 5 — 319, 6 — 377.

до напряжений около 0.4 В. При большем напряжении наблюдается переход к сверхлинейной зависимости. Повышение температуры приводит к тому, что ВАХ в этой области напряжений приобретает вид, типичный для режима предельного заполнения ловушек (ПЗЛ). Ток в узком интервале напряжений ($\Delta U \sim 0.2$ В) очень резко возрастает, особенно хорошо это видно при температурах выше 269 К. Дальнейшее увеличение напряжения приводит вновь к зависимости, близкой к квадратичной. В области напряжений от 10 до 12 В снова наблюдается характерный для режима ПЗЛ практически вертикальный рост кривой тока в узком интервале напряжений с последующим переходом к более слабой зависимости.

4. Обсуждение полученных результатов

Анализ приведенных ВАХ в рамках теории токов, ограниченных объемным зарядом, позволяет сделать вывод о наличии в запрещенной зоне ПДФ, как минимум, двух групп ловушечных состояний, о чем свидетельствуют два участка ПЗЛ на вольт-амперных характеристиках: *A* — соответствующий переходу между участками I и II; *B* — отвечающий переходу между II и III. Положение всех участков указано на рис. 2. Необходимо отметить, что ПЗЛ на участке *A* возникает при очень низких напряжениях практически сразу после перехода от омического участка I к сверхлинейному II. Существование такого перехода, согласно [10], свидетельствует о наличии в полимере глубоких ловушечных состояний, расположенных ниже уровня Ферми. В то же время, поскольку режим ПЗЛ на участке *A* возникает при сравнительно низких напряжениях, можно сделать вывод, что эти глубокие ловушечные состояния располагаются в непосредственной близости от уровня Ферми. Существование участка *B* ПЗЛ обусловлено наличием в полимерном материале мелких ловушек.

Можно допустить, что при измерении ВАХ в полимерную пленку инжектируются электроны, которые могут захватываться на ловушечные состояния последней. Если при этом образец находится в термодинамически неравновесном состоянии (в процессе измерения температура образца непрерывно изменялась), то измерение каждой последующей ВАХ происходит при начальном состоянии образца с частично ионизованными ловушками. В связи с указанными особенностями метода ВАХ должны отражать информацию не только о характере заполнения ловушек и их участии в транспорте носителей заряда, но и о закономерностях их термоионизации. Поэтому кривые ВАХ были перестроены в виде зависимостей тока, протекающего через полимерную пленку, от температуры при различных напряжениях. Полученные после такого перестроения кривые представлены на рис. 3.

Эти зависимости внешне напоминают кривую ТСТ (рис. 1). В данном случае мы имеем две области с пика-

ми в температурных интервалах 150–200 и 250–350 К. Причем если проводить подобную аналогию, то можно сделать вывод, что в полимерном материале имеются две группы ловушек, которые ответственны за появление двух пиков на кривых. Положение второго пика на рис. 3 по температурной шкале совпадает с пиком, наблюдаемым на кривой ТСТ (рис. 1). В связи с этим представляет интерес анализ данных кривых в рамках формализма, примененного для ТСТ.

По температурному положению максимума пика ТСТ были проведены оценки энергий активации и получены следующие значения: для первого пика $E_1 \sim 0.3$ eV, для второго $E_2 \sim 0.5$ eV. Поскольку появление первого пика на данных кривых (рис. 3) обусловлено режимом ПЗЛ, соответствующим режиму А на ВАХ, который свидетельствует о наличии в полимерном материале глубоких ловушечных состояний, расположенных ниже уровня Ферми, полученное значение E_1 , судя по всему, определяет глубину залегания этих ловушек относительно уровня Ферми. Второй пик на кривых (рис. 3) соответствует режиму ПЗЛ, отвечающему участку В на ВАХ, который связан с наличием в образце мелких ловушек, и значение E_2 определяет их положение относительно дна зоны проводимости. Именно с этими ловушками и связано появление пика на кривых ТСТ.

На зависимостях тока от температуры (рис. 3) наблюдается смещение пиков во второй, „высокотемпературной“ области при увеличении поля, подобное смещение отмечается и на зависимостях ТСТ (рис. 4). При этом следует отметить, что область второго пика претерпевает сдвиг по температурной шкале почти до 100 К, что в пересчете на энергию активации составляет $\Delta E \approx 0.15$ eV. Такое большое смещение пика нельзя объяснить лишь увеличением электрического поля, поскольку в случае ТСТ при изменении электрического поля в таких же масштабах наблюдалось изменение энергии активации лишь на сотые и даже тысячные доли электрон-вольта. Скорее всего, при увеличении

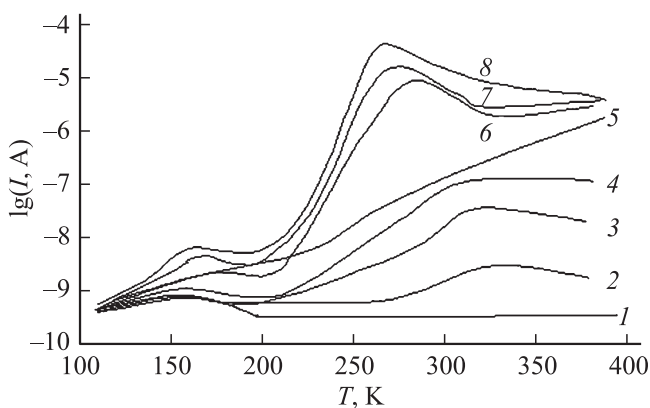


Рис. 3. Зависимость тока, протекающего через полимер, от температуры при различных напряжениях на образце. U , V: 1 — 0.1, 2 — 0.5, 3 — 2, 4 — 5, 5 — 10, 6 — 15, 7 — 20, 8 — 25.

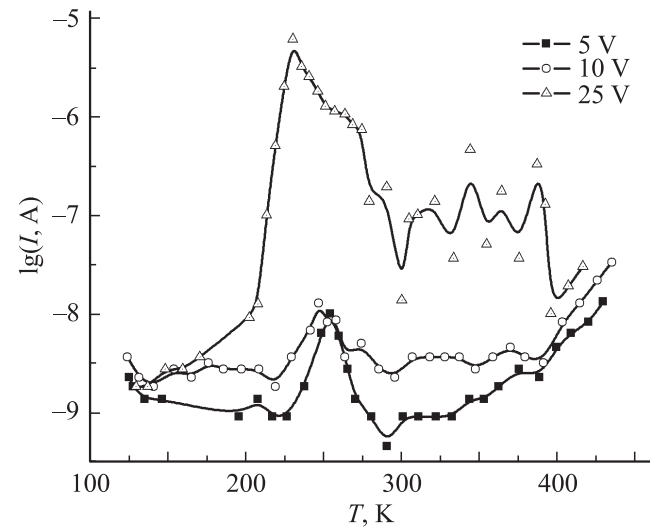


Рис. 4. Зависимость термостимулированного тока от температуры при скорости нагрева 10 К/мин и различных напряжениях на образце.

поля меняется положение квазиуровня Ферми, и наблюдаемый пик связан уже с другой группой ловушечных состояний. Подтверждением этого факта может служить наличие на кривых, представленных на рис. 3, переходного напряжения $U = 10$ V, при котором зависимость тока от температуры принимает практически линейный вид. Можно предположить, что при напряжениях меньше 10 V работает одна группа ловушек, а при напряжении более 10 V — другая. Следовательно, в зависимости от приложенного напряжения, а точнее от начального расположения квазиуровня Ферми, проявляется либо одна, либо другая группа ловушек, которые сдвинуты относительно друг друга приблизительно на 0.15 eV.

Таким образом, проводя анализ данных, полученных методами ТСТ и ВАХ, можно сделать вывод о наличии ловушечных состояний в запрещенной зоне пленки ПДФ при энергиях 0.5, 1.06 и 2.4 eV относительно дна зоны проводимости. Сравнивая полученные результаты, необходимо обратить внимание на обнаруженное несоответствие оценок количества групп ловушек в методе ТСТ и в методе неравновесных ВАХ. В связи с этим представляется целесообразным проверить достоверность оценок независимым оптическим методом.

Для этого были исследованы спектр поглощения и спектр возбуждения флуоресценции. При проведении оптических измерений использованы спектрофотометр Shimadzu UV-2401 и спектрофлуориметр Shimadzu RF-5301 PC.

На рис. 5 представлены спектр поглощения и спектр флуоресценции пленок ПДФ. В спектре поглощения пленки ПДФ регистрируется первая полоса поглощения с максимумом пика при 270 nm. При меньших энергиях не удалось обнаружить никаких спектральных особенностей.

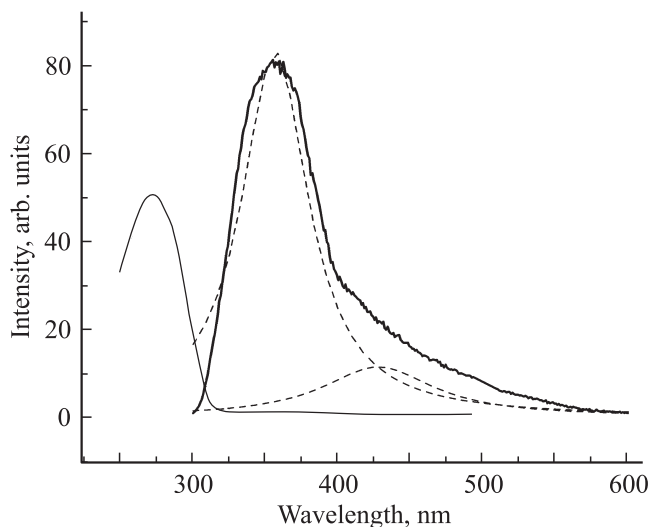


Рис. 5. Спектры поглощения и флуоресценции пленки ПДФ. Тонкая линия — спектр поглощения, жирная — спектр флуоресценции при длине волны возбуждения 270 nm, штриховые — разложение спектра флуоресценции на лоренцианы.

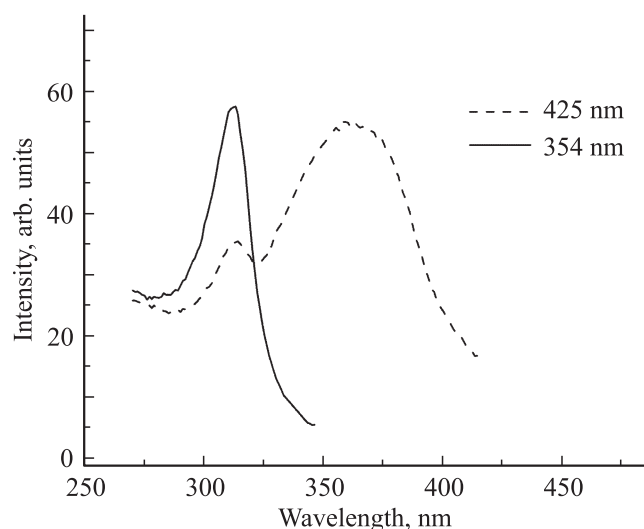


Рис. 6. Спектры возбуждения флуоресценции пленки ПДФ при анализе на различных длинах волн.

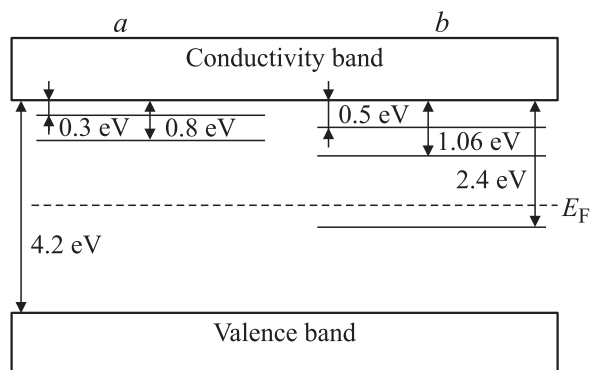


Рис. 7. Расположение уровней в запрещенной зоне ПДФ. *a* — согласно оптическим исследованиям, *b* — согласно методу ТСТ.

Метод флуоресценции очень чувствителен к состояниям малой концентрации, и поэтому были изучены спектры возбуждения флуоресценции. Спектр испускаемой флуоресценции (рис. 5) содержит пик при 354 nm, на котором наблюдается небольшое плечо при 420 nm. Для более точного определения положения пиков спектр был разложен на лоренцианы. В результате такого разложения были выделены два пика с максимумами при 354 и 425 nm. Именно эти длины волн были использованы при анализе спектров возбуждения флуоресценции.

Спектры возбуждения флуоресценции представлены на рис. 6. При анализе на длине волны 354 nm обнаружен один пик при 310 nm, а при анализе на длине волны 425 nm — пики при 310 и 350 nm. Полосы в спектре возбуждения флуоресценции соответствуют электронным состояниям внутри запрещенной зоны полимера. Максимумы плотности этих состояний располагаются при энергиях 0.3 и 0.8 eV относительно дна зоны проводимости.

Полученные результаты позволяют представить распределение уровней в запрещенной зоне полимера по данным оптических экспериментов (рис. 7, *a*) и данным экспериментов ТСТ (рис. 7, *b*). Таким образом, в оптическом спектре обнаруживаются две группы электронных состояний.

5. Заключение

Оценки глубин залегания электронных уровней, полученные из спектров возбуждения люминесценции, показали хорошую корреляцию с аналогичными параметрами, определенными методом ТСТ для соответствующих полимеров. Обращает на себя внимание тот факт, что энергии уровней, полученные из оптических измерений, превышают соответствующие энергии, установленные на основе термических измерений. В данном случае это объясняется разной природой электронных процессов. При оптическом возбуждении реализуются вертикальные переходы, а при кинетических транспортных процессах — более медленные адиабатические. Эти переходы чаще всего не совпадают по энергиям, причем энергия прямых переходов больше, чем непрямых адиабатических [11]. Уровень 2.4 eV, полученный из ВАХ, не наблюдается в спектрах возбуждения люминесценции. Этот уровень обнаруживается в спектрах электролюминесценции [12] и в спектрах модуляционного электропоглощения [13].

Возможность получения дополнительной по сравнению со спектрами ТСТ информации о структуре ловушечных состояний при проведении измерений ВАХ, по-видимому, обусловлена тем, что носители заряда, инжектируемые с уровня Ферми металла, формируют электрический ток, плотность которого сильно зависит от распределения ловушек вблизи электрода. Поэтому такой ток фактически является физическим инструментом, зондирующим указанные электронные состоя-

ния. Ранее эту особенность инжекционного тока было предложено использовать для анализа распределения ловушечных состояний [14], однако измерения должны были проводиться при заданной температуре. Отличие настоящей работы заключается в том, что дополнительно за счет изменения температуры в полимерной пленке изменяется заселенность ловушек. Инжекционный ток в соответствии с [14] реагирует на сиюминутное состояние этой заселенности, изменяя свою плотность. Результаты настоящей работы показывают, что сочетание метода ТСТ с методом ВАХ позволяет получить дополнительную более полную информацию о характере распределения ловушек в запрещенной зоне полимера.

Список литературы

- [1] S.B. Zhang, S.H. Wei, A. Zunger. *Phys. Rev. B* **63**, 205 (2001).
- [2] E. Fortunato, L. Pereira, P. Barquinha, A. Botelho do Rego, G. Gonçalves, A. Vilá, J. Morante, R. Martins. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 222 103 (2008).
- [3] А.Ф. Пономарев, В.А. Красильников, М.С. Васильев, А.Н. Лачинов. *ЖТФ* **73**, *11*, 137 (2003).
- [4] С.Н. Салазкин, С.Р. Рафиков, Г.А. Толстикова, М.Г. Золотухин. *ДАН* **262**, 355 (1982).
- [5] А. Милнс. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках. Пер. с англ. Мир, М. (1977). 562 с.
- [6] G.F.J. Garlick, A.F. Gibson. *Proc. Phys. Soc.* **60**, 574 (1948).
- [7] L.I. Grossweiner. *J. Appl. Phys.* **24**, 1306 (1953).
- [8] P.S. Pickard, M.V. Davis. *J. Appl. Phys.* **41**, 2636 (1970).
- [9] А.Н. Лачинов, А.В. Мошелев, А.Ф. Пономарев. *ФТТ* **51**, 590 (2009).
- [10] М. Ламперт, П. Марк. Инжекционные токи в твердых телах. Мир, М. (1973). 416 с.
- [11] М. Поуп, Ч. Свенберг. Электронные процессы в органических кристаллах. Мир, М. (1985). Т. 1. 464 с.
- [12] А.Н. Лачинов, В.А. Антипин, В.П. Казаков, А.А. Ковалёв, С.Н. Салазкин, С.Б. Мешкова. *Теорет. и эксперим. химия* **45**, 42 (2009).
- [13] А.Н. Лачинов, Э.Р. Жданов, Р.Г. Рахмеев, Р.Б. Салихов, В.А. Антипин. *ФТТ* **52**, 181 (2010).
- [14] S. Nespurek, J. Sworakowski. *Phys. Status Solidi A* **41**, 619 (1977).