

Оценка параметров носителей заряда полимера вблизи порога термостимулированного переключения

© В.Х. Ильясов, А.Н. Лачинов, А.В. Мошелёв, А.Ф. Пономарев*

Институт физики молекул и кристаллов Российской академии наук,
450075 Уфа, Россия

* Бирская государственная социально-педагогическая академия,
452450 Бирск, Россия

E-mail: lachinov@anrb.ru

(Поступила в Редакцию 3 мая 2007 г.

В окончательной редакции 21 августа 2007 г.)

Исследовалась температурная зависимость параметров носителей заряда в тонких пленках электроактивного полимера полидифениленфталата в области, предшествующей термостимулированному электронному переключению (110–400 К). Были измерены спектры термостимулированных токов, вольт-амперные характеристики в том же температурном диапазоне. Оценка параметров носителей заряда проведена в рамках модели инжекционных токов, ограниченных объемным зарядом. Обнаружено уменьшение подвижности носителей заряда с ростом температуры в интервале от 110 до 400 К. Установлена корреляция между температурным поведением вольт-амперных характеристик и спектрами термостимулированного тока. Рассмотрен возможный вклад эффекта Френкеля–Пула и сделан вывод о важной роли электрического поля в эффекте термостимулированного электронного переключения.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ № 05-03-34827-МФ и проектов программ фундаментальных исследований Президиума РАН П-8, а также проекта 1.15 Программы ОФН-5.

PACS: 73.50.Gr, 73.50.-h

1. Введение

В тонких пленках электроактивных несопряженных полимеров класса полиарилефталатов возможна реализация такого явления, как термостимулированное электронное переключение (ТСЭП) [1]. Как правило, ТСЭП приводит к возникновению в полимерном образце высокой (сравнимой с металлической) электропроводности. Температуры перехода в высокопроводящее состояние всегда находятся в области пиков спектров термостимулированного тока (ТСТ) полимерных образцов. Исследования показали, что явление носит сложный характер и причиной электронного переключения могут быть различные процессы, происходящие в полимерном материале. Например, в работе [2] было установлено влияние ловушек зарядов на электронное переключение в полимерах. Использование метода термостимулированной деполяризации в [3] позволило разделить по температуре вклады, носящие преимущественно электронный характер и обусловленные внутримолекулярными термическими возбуждениями. В частности, было показано, что „высокотемпературные“ (в области температур выше 300 К) особенности в спектре обусловлены в большей степени термической ионизацией электронных ловушек. Данное явление представляет большой теоретический и практический интерес. Однако в настоящее время отсутствует общепризнанное представление о физическом механизме этого явления. Например, в [1] было сделано предположение о том, что избыточная концентрация неравновесного объемного заряда, возникающего в пике ТСТ, может вызывать переход полимерного

образца в высокопроводящее состояние. Однако до сих пор не было проведено экспериментальной оценки параметров неравновесных носителей заряда, возникающих в результате термостимулированных процессов, протекающих в полимерных образцах в условиях, близких к „переключению“ проводимости.

В связи с этим целью настоящей работы явилось изучение характера изменения концентрации и подвижности носителей заряда в тонких полимерных пленках, находящихся в неравновесных термодинамических условиях, близких к реализации термостимулированных явлений.

2. Объекты и методы исследований

В качестве объекта исследования был использован несопряженный полимер из класса полиарилефталатов — полидифениленфталат (ПДФ) [4]. Этот полимер обладает хорошими пленкообразующими свойствами. В работе [5] было показано, что при соблюдении определенных технологических условий ПДФ образует сплошные однородные пленки в интервале толщин 0.05–1 μm . Полимерный слой наносился на поверхность металлического электрода из раствора полимера в циклогексаноне методом центрифугирования. Качество и однородность полимерной пленки контролировались методами оптической, электронной просвечивающей и зондовой сканирующей микроскопии аналогично тому, как это было сделано в работе [5]. Кроме того, ПДФ не имеет структурных температурных особенностей вплоть

до температуры размягчения полимера (~ 710 К в вакууме). ПДФ является наиболее изученным с точки зрения создания в нем высокопроводящего состояния различными способами [6]. В тонких слоях электропроводность этого полимера демонстрирует высокую чувствительность к давлению [7], электрическому [8] и магнитному полям [9] и другим воздействиям.

Оценка параметров носителей заряда проводилась на основе анализа вольт-амперных характеристик (ВАХ), измеренных при различных температурах образца. Особенностью настоящей работы является то, что измерения ВАХ проводились при термодинамически неравновесном состоянии полимерных образцов. Температура образца с малой скоростью (~ 0.5 К/мин) по линейному закону возрастала в измеряемом диапазоне.

Экспериментальный образец представлял собой многослойную структуру типа „сэндвич“ металл–полимер–металл аналогично работе [3]. Температура изменялась в диапазоне от 100 до 500 К, а напряжение на образце — в интервале от 0 до ± 25 В. Металлические электроды изготавливались методом термодиффузионного напыления меди в вакууме. Один электрод находился на поверхности стеклянной полированной пластины, второй — на поверхности полимерной пленки. Полимерная пленка формировалась методом центрифугирования из раствора. Контроль толщины пленки осуществляли с помощью интерферометра Линника МИИ-4. Типичная толщина образцов составляла $2.5 \mu\text{m}$.

3. Результаты измерения

Типичные ВАХ представлены на рис. 1. Данные характеристики исследуемых полимерных образцов имеют ярко выраженный нелинейный характер. Форма ВАХ сильно зависит от температуры. 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 имеет линейный вид вплоть 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 переходу к зависимости, близкой к квадратичной. В области напряжений от 10 до 12 В вновь наблюдается характерный для режима ПЗЛ практически вертикальный рост тока в узком интервале напряжений с последующим переходом на более слабую зависимость.

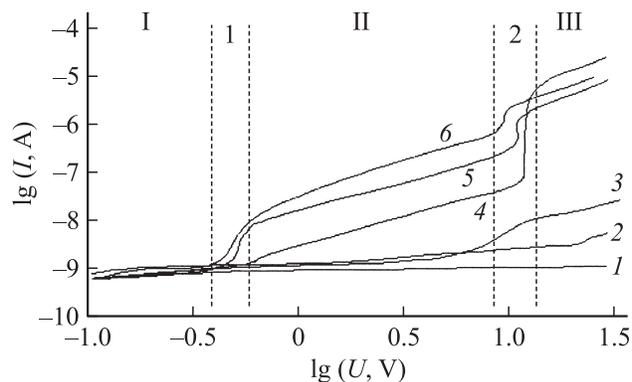


Рис. 1. Влияние температуры на вольт-амперные характеристики структуры Cu/полимер/Cu. T , К: 1 — 116, 2 — 165, 3 — 216, 4 — 269, 5 — 319, 6 — 377.

Для объяснения переноса зарядов в системе металл–полимер–металл часто используют инжекционную модель, причем полимер может быть как сопряженным, так и несопряженным [10]. Ранее проведенные исследования [11,12] электронных свойств систем металл–ПДФ–металл и металл–ПДФ–полупроводник в равновесных условиях показали, что инжекционная модель хорошо описывает транспортные свойства тонких слоев ПДФ. В соответствии с этой моделью начальному участку ВАХ может соответствовать транспорт носителей заряда, обеспеченный собственными носителями. Преобладание инжектированных носителей над собственными соответствует переходу ВАХ на сверхлинейную зависимость, а практически вертикальные участки на ВАХ являются областями ПЗЛ.

Анализ зависимостей, представленных на рис. 1, в рамках инжекционной модели [14] показал, что они хорошо аппроксимируются функцией вида

$$I = kU^n. \quad (1)$$

В зависимости от значения показателя степени n на кривых рис. 1 можно выделить три типичных участка.

I. Линейный участок ($n = 1$, $U < 0.4$ В), подчиняющийся закону Ома

$$j = en_0\mu \frac{U}{L}, \quad (2)$$

где e — заряд электрона; n_0 — концентрация свободных термически освобождаемых носителей заряда; μ — подвижность носителей заряда; U — приложенное напряжение; L — толщина образца.

II. „Ловушечный“ квадратичный закон ($n = 2$), подчиняющийся соотношению

$$j = \theta \epsilon \epsilon_0 \mu \frac{U^2}{L^3}, \quad (3)$$

где θ — параметр, определяющий степень заполнения ловушек; ϵ и ϵ_0 — диэлектрические проницаемости полимера и вакуума соответственно.

Таблица 1. Параметры инжекционной модели в зависимости от температуры

T, K	θ	U_1, V	U_2, V	$n_0 \cdot 10^{17}, m^{-3}$	$\mu \cdot 10^{-8}, m^2/V \cdot s$	$p_{i,0} \cdot 10^{20}, m^{-3}$
269	0.01	0.67	10.5	1.79	8.26	2.79
274	0.11	0.5	10.3	15.2	6.05	2.73
319	0.25	0.40	10	26.9	1.66	2.66
369	9.26	0.40	8	26.9	0.25	2.12
377	0.47	0.24	9.12	29.9	1.57	2.42

Примечание. U_1 — напряжение перехода ВАХ от линейного участка к сверхлинейному, U_2 — напряжение перехода от участка ВАХ, соответствующего ловушечному квадратичному закону, к участку безловушечного квадратичного закона.

III. Безловушечный квадратичный закон ($n = 2$), описываемый уравнением

$$j = \varepsilon \varepsilon_0 \mu \frac{U^2}{L^3}. \quad (4)$$

Кроме того, следует выделить два участка ПЗЛ: 1 — соответствующий переходу между участками I и II, 2 — между II и III. Положение всех участков указано на рис. 1. Необходимо отметить, что ПЗЛ 1 возникает при очень низких напряжениях практически сразу после перехода от омического участка к сверхлинейному. Эта точка на ВАХ соответствует напряжению U_1 . Можно было бы по соотношению величин токов начала и конца ПЗЛ оценить параметр θ , однако из-за малости сигнала в этой области и большой погрешности измерения сделать это не удалось.

В то же время при напряжении (U_2), характеризующем ПЗЛ 2, соответствующее отношение величин токов позволяет оценить параметр θ . Зная значения этих параметров, можно рассчитать такие величины, как n_0 , μ и $p_{i,0}$ (концентрация незаполненных ловушечных уровней), для каждой кривой и выяснить, как изменяются эти величины с изменением температуры.

Результаты оценок представлены в табл. 1. Из данных, приведенных в таблице, следует, что с ростом температуры происходит существенное увеличение концентрации носителей заряда. Это ожидаемый результат, так как условиями эксперимента созданы дополнительные возможности для термической активации ловушек и роста концентрации свободных электронов.

Однако с ростом температуры подвижность носителей заряда уменьшается. Этот факт находится в явном противоречии с ранее измеренными температурными зависимостями подвижности времяпролетным методом [13]. Видимое противоречие можно объяснить тем, что в указанной выше работе при инжекции пакета фотогенерированных неравновесных носителей заряда изменением концентрации носителей заряда в объеме образца можно пренебречь. В настоящем случае кон-

центрация носителей изменялась путем термоионизации объемных ловушек полимера. В связи с этим транспорт носителей заряда будет зависеть от дополнительных факторов, связанных с опустошением и заполнением ловушек. Потому здесь уместно рассматривать эффективную подвижность, которая связана с неравновесной концентрацией известным соотношением [14]

$$\mu_{\text{eff}} = (n/(n + n_t))\mu, \quad (5)$$

где n — концентрация заряда, возникающая вследствие термической активации ловушек, n_t — концентрация заряда, заполняющего ловушки. Из выражения (5) следует, что при определенном соотношении между n и n_t эффективная подвижность будет уменьшаться с ростом n_t . По-видимому, именно этот случай был реализован в обсуждаемом эксперименте.

Большое изменение концентрации носителей заряда в узком интервале температур подтверждает наше предположение о возможной суперпозиции двух механизмов, приводящих к образованию избыточного заряда в полимерной пленке: инжекционного и термоионизационного. Однако ионизация ловушек в присутствии электрического поля относительно большой напряженности указывает на необходимость учета влияния эффекта Френкеля–Пула.

Влияние электрического поля на термоионизацию ловушек становится более очевидным, если ВАХ, приведенные на рис. 1, представить в виде температурных зависимостей тока, протекающего через полимерную пленку при определенном напряжении (рис. 2).

Необходимо отметить, что полученные кривые имеют четко выраженный экстремальный характер с двумя диапазонами максимумов по температуре. Хорошо виден низкотемпературный максимум в интервале 165–170 К и больший по интенсивности — в интервале от 280 до 325 К. Внешний вид кривых подобен спектру ТСТ, который можно зарегистрировать в такой эксперимен-

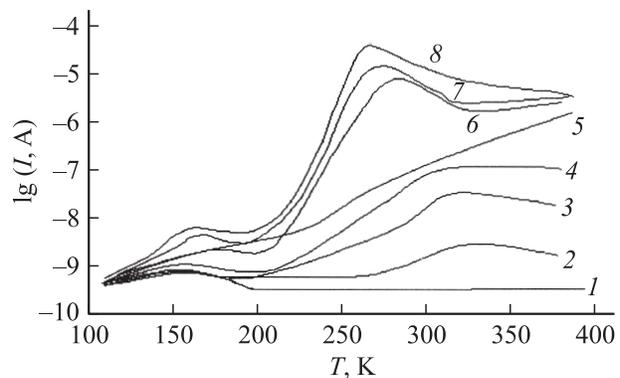


Рис. 2. Зависимость тока, протекающего через полимер, от температуры при различных напряжениях на образце. V, V : 1 — 0.1, 2 — 0.5, 3 — 2, 4 — 5, 5 — 10, 6 — 15, 7 — 20, 8 — 25.

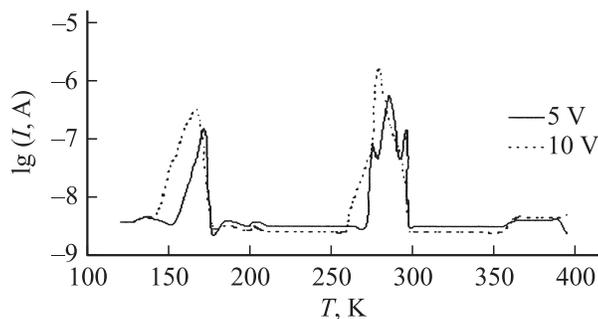


Рис. 3. Спектры ТСТ, измеренные на структуре Cu/полимер/Cu при скорости нагревания 7 К/мин.

тальной структуре (рис. 3). Два максимума на кривых рис. 2 могут свидетельствовать о двух группах ловушек, ионизация которых вносит вклад в общий ток. Это замечание не противоречит наличию двух областей ПЗЛ на рис. 1 при малых (до 1 В) и при более высоких (~ 10 В) напряжениях.

Положение высокотемпературного экстремума сильно зависит от величины приложенного поля. С увеличением напряженности происходит его смещение в область низких температур от 325 до 269 К. Кроме того, существует некоторая величина электрического поля, при которой экстремумы отсутствуют. Две группы кривых на рис. 2 разделены практически линейной зависимостью вида $I \sim \alpha T$, которая регистрируется при $U \sim 10$ В. При этом напряжении явно происходит изменение вида кривых, что, по-видимому, связано с подключением дополнительного механизма термоионизации. Анализ полученных кривых позволяет сделать предположение о существенном влиянии на термическую ионизацию ловушек заряда полимерных образцов величины электрического поля, при котором происходит соответствующее измерение. По-видимому, можно определить два режима измерения — низкополевой и высокополевой, которые могут проявиться в разном виде спектров ТСТ одного и того же полимерного образца.

Влияние величины электрического поля на положение пиков в спектре ТСТ обычно связывают с термической ионизацией ловушек в присутствии электрического поля, известно как эффект Френкеля–Пула [15]. Чем выше электрическое поле, тем при более низкой температуре происходит ионизация. Максимумы пиков в спектрах ТСТ при этом должны смещаться в область низких температур. Подобного рода эффект рассматривается в работе [16] и обуславливается распадом геминальных пар. Под геминальной парой понимается два связанных кулоновским взаимодействием захваченных на ловушки носителя заряда противоположного знака, которые возникают при фотовозбуждении образца. Для того чтобы внести вклад в ТСТ, носители должны не только быть освобождены из ловушек, но также преодолеть кулоновский потенциал, созданный их „двойниками“. Последний процесс требует дополнительной энергии активации,

и вероятность освобождения сильно увеличивается с увеличением электрического поля. Температура пика ТСТ увеличивается с уменьшением поля из-за более низкой вероятности освобождения носителей заряда в слабых внешних полях. Такая зависимость наблюдается для высокотемпературного пика на рис. 2.

В соответствии с моделью Френкеля–Пула зависимость тока от напряжения должна иметь следующий вид:

$$J = e\mu_0 E \exp\left(-\frac{\varphi - \beta_{FP} E^{1/2}}{\tau kT}\right), \quad (6)$$

где φ — эффективная работа выхода между уровнем Ферми металла и зоной проводимости полимера; τ — параметр, который изменяется от 1 до 2 в зависимости от положения уровня Ферми.

В табл. 2 представлены результаты расчетов постоянной Френкеля–Пула по полученным на практике ВАХ, а также теоретическое значение этой постоянной.

Таблица 2. Оценка коэффициента Френкеля–Пула при разных температурах

T, K	$\beta_{\text{exp}} \cdot 10^{-5},$ $eV \cdot (mV)^{1/2}$	$\beta_{\text{теор}} \cdot 10^{-5},$ $eV \cdot (mV)^{1/2}$
216	1.3	4.3
269	2.6	
319	3.6	
377	3.0	

Полученные экспериментальные коэффициенты Френкеля–Пула в области напряжений 8–25 В имеют значения того же порядка, что и теоретический коэффициент, рассчитываемый по формуле $\beta_{\text{теор}} = \sqrt{\frac{e^3}{\pi \epsilon \epsilon_0}}$. Это может означать высокую вероятность влияния эффекта Френкеля–Пула на термостимулированные явления в полимерных пленках полиарилефталидов.

Наличие пограничной линейной температурной зависимости при $U = 10$ В может указывать на то, что кривые, приведенные на рис. 2, косвенно отражают аналог эффекта переключения по электрическому полю от одного режима ионизации электронных ловушек к другому.

4. Заключение

Таким образом, установлено, что вблизи максимума пика в спектре ТСТ происходит значительный рост концентрации носителей заряда. Ионизованные носители заряда создают объемный заряд в полимере, который может способствовать переходу полимерной пленки в высокопроводящее состояние, как это было показано ранее [2]. Установлен нетривиальный факт уменьшения подвижности носителей заряда с ростом температуры

образца. Этот результат отличается от случая электронного переключения стимулированного, например, давлением [17], вблизи порога которого с ростом температуры увеличивается как концентрация носителей заряда, так и их подвижность. По-видимому, одной из причин такого поведения подвижности является большая вероятность повторного захвата носителей заряда на высвободившиеся ловушки. Становится очевидным, что этот фактор скорее препятствует реализации переключения, чем способствует ей. Однако за счет возрастания роли эффекта Френкеля–Пула в относительно высоких полях возможна частичная компенсация этого захвата. До сих пор считалось, что для наблюдения термостимулированного переключения необходимо достичь достаточно высокой скорости изменения температуры. Последнее позволяло обеспечить высокую мгновенную концентрацию объемного заряда, способствующего осуществлению эффекта электронного переключения в материале. Однако, как установлено в настоящей работе, важна и роль электрического поля, которое может способствовать реализации термостимулированного переключения полимерных пленок за счет эффекта Френкеля–Пула.

Список литературы

- [1] A.N. Lachinov, A.Yu. Zherebov, M.G. Zolotukhin. *Synth. Met.* **59**, 377 (1993).
- [2] A.Yu. Zherebov, A.N. Lachinov. *Synth. Met.* **46**, 181 (1992).
- [3] А.Ф. Пономарев, В.А. Красильников, М. Васильев, А.Н. Лачинов. *ЖТФ* **73**, 137 (2003).
- [4] С.Н. Салазкин. *Высокомолекуляр. соединения Б* **46**, 1244 (2004).
- [5] J.R. Rasmussen, Th. Kugler, R. Erlandsson, A. Lachinov, W.R. Salaneck. *Synth. Met.* **76**, 195 (1996).
- [6] A.N. Lachinov, A.Yu. Zherebov, V.M. Kornilov. *Sensors Actuators A: Physical* **53**, 319 (1996).
- [7] А.Н. Лачинов, А.Ю. Жеребов, В.М. Корнилов. *Письма в ЖЭТФ* **52**, 742 (1990).
- [8] О.А. Скалдин, А.Ю. Жеребов, В.В. Делев, А.Н. Лачинов, А.Н. Чувывров. *Письма в ЖЭТФ* **51**, 141 (1990).
- [9] А.Н. Лачинов, Н.В. Воробьева, А.А. Лачинов. *Письма в ЖЭТФ* **84**, 720 (2006).
- [10] А.Н. Лачинов, Н.В. Воробьева. *УФН* **176**, 1249 (2006).
- [11] Р.Б. Салихов, А.Н. Лачинов, А.А. Бунаков. *ФТТ* **49**, 179 (2007).
- [12] R.B. Salikhov, A.N. Lachinov, R.G. Rakhmeev. *J. Appl. Phys.* **101**, 053 706 (2007).
- [13] А.Р. Тамеев, А.Н. Лачинов, Р.Б. Салихов, А.А. Бунаков, А.В. Ванников. *ЖФХ* **79**, 2266 (2005).
- [14] М. Ламперт, П. Марк. *Инжекционные токи в твердых телах*. Мир, М. (1973). 413 с.
- [15] J. Frenkel. *Phys. Rev.* **54**, 647 (1938).
- [16] V.I. Arkhipov, E.V. Emelianova, R. Schmechel, H. von Seggern. *J. Non-Cryst. Sol.* **338–340**, 626 (2004).
- [17] A.N. Lachinov, R.B. Salikhov, A.A. Bunakov, A.R. Tameev. *Nonlinear. Opt. Quant. Opt.* **32**, 13 (2004).