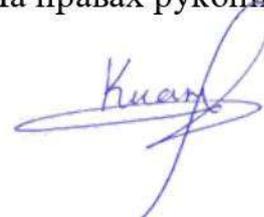


Министерство просвещения Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Башкирский государственный педагогический университет
им. М. Акмуллы»

На правах рукописи



Киан Мохаммадамин Фарамарз

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ТРАНСПОРТА НОСИТЕЛЕЙ
ЗАРЯДА В ДВУСЛОЙНЫХ ПЛЕНКАХ ПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДОВ**

1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор Лачинов А.Н.

Уфа – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	9
1.1. Электропроводность в проводящих полимерах	9
1.1.1. Электропроводящие сопряжённые полимеры	9
1.1.2. Электрические и электронные свойства	11
1.1.3. Теоретические модели электронного транспорта в полимерах	19
1.1.4. Электропроводность несопряжённых полимеров	21
1.2. Влияние окружающей атмосферы на свойства сопряжённых полимеров	25
1.2.1. Влияние кислорода на свойства полимеров.....	25
1.3. Особенности границы раздела полимер/полимер.....	29
1.3.1. Особенности переноса заряда вдоль границы раздела полимер/полимер	29
1.3.2. Квантово-химическое исследование электронной структуры вдоль границ раздела полимер/полимер	36
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	41
2.1. Полидифениленфталид и его физико-химические свойства	41
2.2. Изготовление тонкоплёночных образцов	43
2.2.1. Изготовление образцов со структурой типа металл/полимер/металл ..	43
2.2.2. Изготовление образцов, содержащих границы раздела полимер/полимер	44
2.3. Метод центрифугирования.....	45
2.4. Измерение вольтамперных характеристик	51
2.5. Метод оценки параметров носителей заряда и высоты потенциального барьера на контакте металл/полимер.....	53

2.6.	Метод измерения электролюминесценции.....	57
2.7.	Зондовые технологии контроля морфологии и структуры образцов	58
2.7.1.	Исследования с помощью зондового Атомно-силового микроскопа .	58
2.8.	Анализ ошибок измерений.....	60
2.8.1.	Прямые измерения	60
2.8.2.	Косвенные измерения.....	61
Глава 3.	ТРАНСПОРТ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ДВУХСЛОЙНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЁНКАХ	63
3.1.	Изучение влияния условий подготовки полимерных пленок на их физико-химические свойства	63
3.2.	Влияние поглощенного из атмосферы кислорода на оптические свойства пленок ПДФ.....	73
3.2.1.	Ультрафиолетовые спектры поглощения.....	75
3.2.2.	Влияние условий изготовления тонких пленок ПДФ (на воздухе и в вакууме) на вид их ИК-спектров.....	83
3.3.	Исследование влияния положения границы раздела внутри полимерной пленки на электрофизические и оптические свойства материала	86
3.4.	Влияние химической структуры полимеров на транспорт носителей заряда вдоль границы раздела полимер/полимер	100
	ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	108
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	109

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Транспорт носителей заряда в полимерных материалах во многом определяется химическим строением полимера, структурой материала и характером межмолекулярного взаимодействия. Так из полимерных молекул, обладающих сопряжением π -электронов формируют электропроводящие и полупроводниковые органические материалы. Несопряженные полимеры, как правило, являются хорошими изоляторами. Из-за слабого межмолекулярного взаимодействия в полимерных материалах в переносе зарядов большую роль играют межмолекулярные прыжки. Так как часто собственных носителей заряда в полимерном материале мало, то важное значение приобретают процессы инжекции носителей заряда из электродов. В связи с этим, при изучении электронного транспорта или конструировании органического полупроводникового прибора необходимо учитывать процессы, протекающие вблизи границ раздела типа металл/полимер или полупроводник/полимер и на возникающих на этих границах потенциальных барьерах. В последние годы бурно развиваются исследования нового типа электронных барьерных структур, которые формируются на границах раздела полимер/полимер. Это обусловлено несколькими причинами. Первая связана с необходимостью согласования энергетических параметров (энергий электронного сродства и/или энергии ионизации) функциональных слоев и работы выхода электрона из металла. Это приводит к тому, что между функциональными слоями и инжектирующим заряды электродом встраиваются дополнительные «буферные» органические слои с промежуточными значениями указанных параметров. Таким образом, дополнительно возникает необходимость учета электронных свойств контакта полимер/полимер. Очень сложная картина возникает, если такой «органический» контакт формируется на границе раздела двух несопряженных полимеров, то есть двух органических изоляторов. Ранее, в ряде работ было показано, что также, как и на границе двух полярных неорганических диэлектриков, например, перовскитов, вдоль такой границы может сформироваться особое двумерное электронное состояние, отличающееся аномально высокой относительно объема подвижностью носителей заряда и

проводимостью. Несмотря на наличие убедительных доказательств о наличии такого состояния вдоль границы раздела несопряженных полимеров, ее влияние на транспорт носителей заряда и возможность управления этим транспортом с помощью влияния на подобное двумерное электронное состояние изучено недостаточно.

В связи с этим, **целью работы было:** исследование физико-химических особенностей переноса заряда в двуслойных полимерных пленках и влияния на него химического строения полимеров класса полиарилефталидов в зависимости от положения границ раздела полимер/полимер.

В ходе работы были решены следующие задачи:

1. Изучение влияния условий подготовки полимерной пленки на ее электрофизические свойства.
2. Исследование физико-химических особенностей формирования, границ раздела полимер/полимер.
3. Исследование влияния химической структуры полимеров на электронные свойства вдоль границы раздела полимер/полимер.
4. Исследование влияния положения границы раздела внутри полимерной пленки на электрофизические и оптические свойства материала.

Научная новизна. Установлено, что электронные свойства границы раздела полимер/полимер, характеризующиеся высокой проводимостью и подвижностью носителей заряда, зависят от таких параметров химической структуры полимера, как наличие боковых дипольных групп, поверхностной плотности этих групп и проекции дипольного момента на нормаль к поверхности пленки. Показано, что наличие границы раздела полимер/полимер влияет на проводимость полимерной пленки, увеличивая ее. Причем существует положение границы, при котором проводимость максимальна. Установлено, что граница раздела может быть местом локализации фронта рекомбинации электрон-дырочных пар, что приводит к значительному возрастанию эффективности излучательной рекомбинации экситонов.

Защищаемые положения.

1. Прогрев полимерных пленок на воздухе при 150 °С приводит к повышенной проводимости по сравнению с пленками, сформованными в вакууме при той же температуре.

2. Электропроводность и подвижность носителей заряда вдоль границы раздела полимер/полимер зависят от химической структуры контактирующих полимеров. При этом определяющими параметрами являются наличие боковых фрагментов с дипольными группами, величина дипольного момента, поверхностная плотность дипольных групп и проекция дипольного момента на нормаль к поверхности.

3. Граница раздела полимер/полимер является местом локализации фронта рекомбинации экситонов, влияя на интенсивность излучательной рекомбинации носителей заряда и плотность тока, протекающего через полимерную пленку.

Теоретическая и практическая значимость работы. С теоретической точки зрения важным является результат подтверждающий, во-первых, факт существования квазидвумерного состояния электронного газа вдоль границы раздела полимер/полимер и во-вторых, доказывающий ключевую роль поверхностной поляризации полимерной пленки в области границы раздела. Полученные результаты позволяют выработать рекомендации по предварительной обработке полимерных пленок полидифениленфталида с точки зрения достижения большей или меньшей проводимости. Представленные результаты исследования проводимости вдоль границ раздела полимер/полимер позволяют обосновать рекомендации по разработке принципиального нового способа создания электропроводящих органических материалов путем генерации в их объеме двумерных границ раздела.

Методология и методы исследования. Диссертация представляет собой экспериментальное исследование электронных транспортных свойств субмикронных пленок полидифениленфталида, на основании которых делаются логические заключения с использованием современных теоретических представлений о свойствах органических материалов. В основе методов контроля

морфологии поверхности, толщины и надмолекулярной структуры полимерных пленок лежало использование технологии атомно-силовой микроскопии. Электрофизические параметры были получены с использованием вольт-амперных характеристик, которые обосновано рассматривались в рамках известных моделей токов ограниченных объемным зарядом и модели Шоттки потенциального барьера на контакте металл(полупроводник)/полимер.

Достоверность полученных результатов. Достоверность полученных в диссертации результатов обеспечивалась воспроизведением основных результатов на большом наборе экспериментальных образцов, статистической обработкой результатов измерений. Использованием широко используемых методов измерений электронных параметров широкозонных органических материалов. Выбором объектов исследования различного химического строения. Воспроизведением результатов измерений с использованием различных научных приборов и методов, например, ФемтоСкан ЦПТ, Некст НТ-МДТ, СММ-2000-15Е. Непротиворечивость результатов и выводов современным физико-химическим представлениям о природе исследуемых объектов и явлений.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на международных и российских конференциях, в частности, «National Graduate Research Polymer Conference» Virginia Tech 2021 г.; Комплексный анализ, математическая физика и нелинейные уравнения оз. Банное, 2020 г.; VIII Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», Суздаль 2020 г.; Фундаментальная математика и её приложения в естествознании, спутник международной научной конференции «Уфимская осенняя математическая школа», Уфа 2019, 2020, 2021 гг.; Двадцать шестая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных, Уфа 2020 г.; Теоретические и экспериментальные исследования нелинейных процессов в конденсированных средах, VI Межрегиональной школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященной 150-летию со дня рождения В.И. Ленина, Уфа, 2020 г.; «Электронные, спиновые и квантовые процессы в молекулярных и

кристаллических системах», Уфа 2019 г.; I Коршаковская Всероссийская с международным участием конференция «Поликонденсационные процессы и полимеры», Москва 2019 г. и др.

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 1 статья в рецензируемом научном журнале, рекомендованных ВАК, 3 статьи в журналах, индексируемых в Web of Science и Scopus и 11 тезисов докладов в сборниках Всероссийских и Международных конференций.

Личный вклад автора. Автор принимал активное участие в обсуждении постановок задач, самостоятельно разработал структуры экспериментальных многослойных образцов и подготовил образцы для проведения исследований, лично выполнил основные эксперименты и расчеты, участвовал в подготовке и публикации статей.

Объем и структура работы. Диссертация содержит введение, 3 главы, основные выводы и список цитируемой литературы, включающий 129 источников, изложена на 122 страницах, включает 64 рисунка и 5 таблиц.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Электропроводность в проводящих полимерах

1.1.1. Электропроводящие сопряжённые полимеры

К сопряженным полимерам относятся такие полимеры, как полиацетилен (РА), полианилин (РАNI), полипиррол (РРy), политиофен (РТН), поли (пара-фенилен) (РРР), поли (фениленвинилен) (РРV) и полифуран (РF) (Рис. 1.1). Суть сопряжения π -электронов заключается в том, что вдоль полимерной цепи возможна делокализация валентных электронов за счет перекрытия соответствующих электронных орбиталей [1]. Так как электроны на этих орбиталях занимают верхние по энергии разрешенные состояния, то они, их поведение во внешних полях определяют электронные транспортные свойства, оптические свойства и другие практически важные свойства. Часто для того, чтобы увеличить проводимость сопряженных полимеров используют процедуру допирования, например, такими допантами, как йод, бром, хлористое железо, пятифтористая сурьма и т.п. Сами по себе эти соединения не являются проводниками тока, но при взаимодействии с полимерной сопряженной цепью они способствуют повышению проводимости вплоть до металлической, как например, в полиацетилене. Обнаружено это явление было в конце 70-х годов 20-ого века, а в 2000 году за это открытие была присуждена Нобелевская премия по химии [2].

Сопряженные полимеры, как правило, имеют недлинные цепи, содержащие около сотни повторяющихся звеньев. В несопряженной полимерной макромолекуле может быть сотни тысяч и миллионы мономерных звеньев. Многие физико-химические свойства сопряженных полимеров определяются характером чередования одиночных и двойных связей между углеродными атомами в скелетной части молекулы. Допирование, как правило, за счет электрон-дырочного обмена с полимерной цепью, изменяет заряженное состояние допанта, переводя его в состояние иона. Известно [3], что сильное электрон-фононное взаимодействие в полимерной системе приводит к модификации механических, электрических и

оптических свойств. Растворимостью сопряженных полимеров можно управлять синтетически путем вариации функциональных боковых молекулярных групп.

Так же, как и в других классах полимеров, проводящие, со структурной точки зрения, могут быть аморфными, аморфно-кристаллическими и реже кристаллическими. Проблемой электропроводящих полимеров является то, что вдоль полимерной цепи могут чередоваться участки сопряжением валентных π -электронов, приводящим к их делокализации в этих пределах. И участками с нарушением сопряжения, в которых происходит локализация электронов. В делокализованных участках цепей могут создаваться различные автолокализованные носители заряда поляронного типа, такие как солитоны, биполароны, поляроны и т.п. Именно при изменении концентрации этих носителей в сопряженных полимерах может возникать металлическая проводимость [4]. При наличии упорядочения длинных осей молекул сопряженных полимеров, последние могут проявлять квазиодномерные электрические или оптические свойства типичные для полупроводниковых материалов порядка $\sim 2-3$ эВ. При допировании сопряженных полимеров путем введения специальных примесей или при фотовозбуждении валентных электронов, когда сопряжённые полимеры подвергаются легированию или фотовозбуждению, электроны образующие π -связи могут становиться автолокализованными в виде поляронов, солитонов, биполаронов и т.д. При этом полимер может переходить в металлическое состояние [5]-[7] в результате нелинейного электрон-фононного взаимодействия.

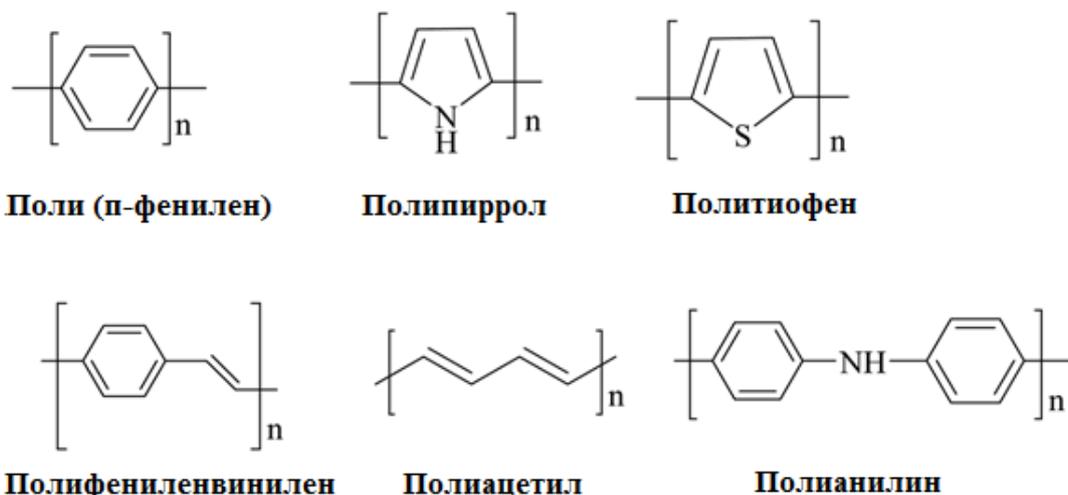


Рис. 1.1. Структура различных проводящих полимеров

1.1.2. Электрические и электронные свойства

Описание электронных свойств различных материалов удобно проводить на языке одноэлектронной модели, которая позволяет построить энергетическую зонную структуру этого материала. Общеизвестно, что такой подход справедлив для кристаллических твердых тел, в которых можно представить поле периодического потенциала, связанного с узлами кристаллической структуры. Сложнее обстоит дело в аморфных материалах. Однако требуемое решение в этом случае можно получить, если рассмотреть только ближний порядок атомов. В молекулярных системах компромисс ищется в учете ближнего порядка и в энергетической ширине разрешенных состояний. При этом, как и в случае кристаллических материалов вводится понятие зон валентной и проводимости. Энергетическое расстояние между которыми определяют, как запрещенную зону. По наличию и ширине запрещенной зоны различают металлы, полупроводники и изоляторы [8]. Такой подход применим и к случаю сопряженных электропроводящих полимеров. Под сопряжением электронов можно понимать простое чередование одиночных и двойных связей между атомами углерода в основной цепи. Одиночная связь представляет собой относительно сильную σ -связь, двойная связь более слабая и потому ее длина несколько больше. Движение электрона вдоль цепи сопровождается связанным изменением подобного чередования и возникает эффект движения не только заряда, но и последовательного изменения чередования одиночной и двойной связей. Если рассмотреть Рис. 1.2, то этот процесс можно описать, как последовательное перемещение двойной π -связи путем замещения одиночных σ -связей. Такое перемещение связей, например, в полиацетилене, становится возможным из-за того, что энергия состояния не зависит от последовательности чередования одиночной и двойной связи или двойной и одиночной связи. Этот эффект называют эффектом альтернирования связей [4]. Известно, что проводимость сопряженных полимеров сильно зависит от многих факторов, среди которых необходимо особо выделить химическую активность допанта, длину и дефектность полимерной цепи, ее пространственную геометрию.

В действительности проводящие материалы должны иметь очень малую ширину запрещенной зоны и возможное перекрытие зоны проводимости и валентной зоны. Теория электронных зон ясно объяснила случай проводящих полимеров. Все проводящие полимеры имеют сопряжённые связи в своих основных цепях, и эти связи отвечают за движение электронов: то есть одинарная связь содержит локализованную σ -связь, а двойная связь имеет как σ -связи, так и более слабые π -связи. Двойная связь между первым и вторым атомами углерода включает π -связь, и эта π -связь переходит на второй и третий атомы углерода, а π -связь между третьим и четвертым атомами углерода переходит к следующей паре; это смещение π -связей позволяет электронам течь (Рис. 1.2) [4]. Электропроводность сильно меняется в зависимости от легирующего материала, расположения полимерной цепи и её длины.

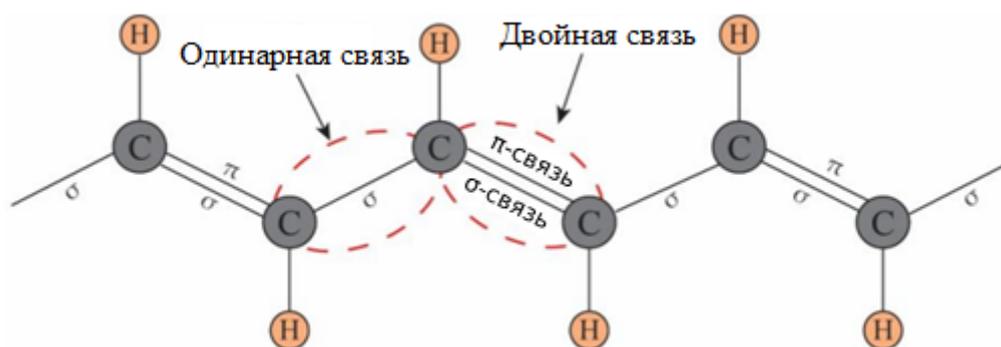


Рис. 1.2. Структура полиацетилена: основная цепь содержит сопряжённые двойные связи.

Из сказанного выше следует, что в отсутствии допирования все полимеры могут вести себя либо как полупроводники либо как изоляторы. Также, как и в нормальных полупроводниках, проводимость может изменяться при увеличении допирующей примеси. Такие примеси, как правило, инициируют окислительно-восстановительные реакции, что приводит к либо к уменьшению концентрации свободных электронов и росту дырок, либо к их увеличению, что в любом случае отражается на проводимости материала [9]. Как и в обычных неорганических полупроводниковых материалах разделяют примеси на допанты n-типа и p-типа. Как результат они могут создавать два разных вида носителя заряда поляронного типа на положительные и отрицательные. Причем особенностью этих носителей

является то, что из-за перекрытия волновых функций одиночных и двойных связей они делокализованы вдоль полимерной цепи. И потому при приложении электрического поля они перемещаются вдоль макромолекулы [10] [11]. Носители заряда типа дырка возникают за счет удаления электрона из состояния на занятой молекулярной орбитали скелетной части полимера на допирующую примесь. В результате этого процесса возникает дефицит электронов, который описывается как положительно заряженная дырка. В обратном случае при допировании n-типа электрон переносится с молекулы допанта на нижнюю вакантную орбиталь скелетной части полимерной молекулы. Возникает ион допанта, а электронная плотность в полимерной цепи возрастает, в результате чего проводимость увеличивается (рис.1.3). Существует большой практический интерес к процессам допирования p-типа, так как в этом случае удается достичь большую стабильность соединений, в которых основным носителем заряда являются положительные заряды [12]-[14].

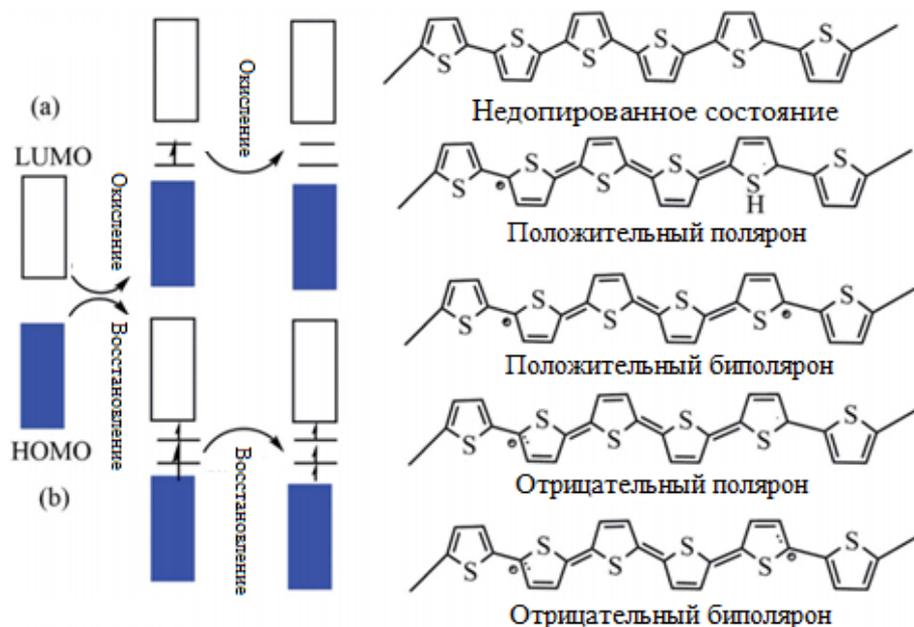


Рис. 1.3. Энергетическая зонная структура политиофена и его химическая формула. а) – допирование p-типа, б) допирование n-типа.

Широко известен сопряженный полимер полипиролл. Механизм допирования полипиролла изучался довольно подробно разными авторами. Рассмотрим этот процесс на примере работы [15]. Как и любой другой

несопряженный полимер в отсутствие допирования он является полупроводником с относительно большой запрещенной зоной ~ 3.16 эВ. Допирование соединениями р-типа приводит к тому, что полимерная цепь окисляется и один из π -электронов переходит на молекулу допанта. Очевидно, что такой переход инициирует перераспределение электронных состояний вдоль полимерной цепи, которое выражается в том, что часть бензоидных форм в скелетной части макромолекулы переходит в, так называемую, хиноидную форму. Это означает, что в полимерной цепи возникает полярон. Это заряженное состояние, локализуется в конкретной точке пространства за счет деформации окружающей среды, вызванном наличием в этой точке данного заряда. С точки зрения зонной модели это означает появление в запрещенной зоне новых электронных состояний. При дальнейшем окислении плотности таких состояний за счет перехода π -электронов на молекулы допанта, возрастает [15]. Интересно, что в случае формирования биполяронов скорость изменения концентрации автолокализованных состояний выше при неизменной скорости окисления. Высокая проводимость возникает тогда, когда волновые функции биполяронов начинают перекрываться и начинает формироваться сквозная зона биполяронной проводимости. Это происходит при продолжении процесса окисления (росте концентрации допанта). Формирование биполяронной зоны переноса заряда происходит внутри запрещенной зоны. Различные эксперименты показали, что эта формирование биполяронной зоны приводит к уменьшению запрещенной зоны почти на 1.66 эВ до 1.4 эВ. На рис. 1.4 показан переход недопированного полипиррола в металлический полипиррол при изменении концентрации допанта [16].

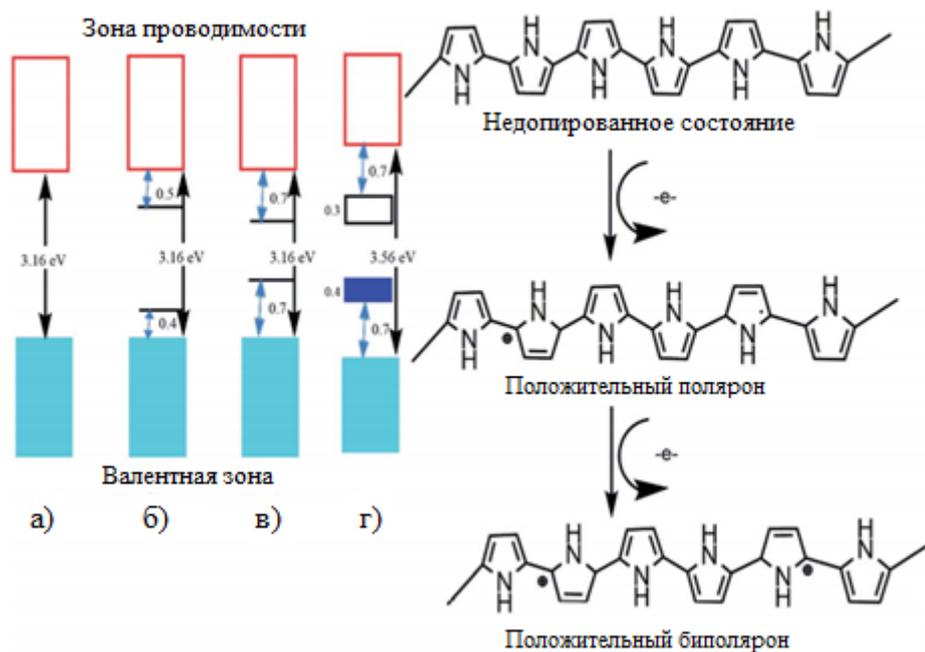


Рис. 1.4. Динамика энергетической зонной структуры полипиролла и изменение химического состояния полтимера в процессе допирования. а) - недопированный полимер, б) - полярон, в) – биполярон, г) металлоподобное состояние полимера.

Элементарная ячейка, присутствующая в основной цепи полимера, взаимодействует с соседним элементом и создаёт полосы валентной зоны и зоны проводимости. Сопряжённые полимеры имеют высокие уровни энергии во время ионизации, и как только полимер становится ионизированным, происходит преобразование зонной структуры. Изменение может быть с бензоида на хиноид [17].

Анализ рис. 1.5 показывает, что E_{ip-v} – это энергия вертикальной релаксации, E_{rel} – это энергия релаксации, полученная при ионизации, а E_{dis} и E_{ip-d} – искажённая энергия в основном состоянии и энергия ионизации искажённой молекулы, соответственно. Энергия искажения приводит к смещению НОМО вверх и к смещению LUMO вниз. Для проводящего полимера полиацетилена валентная полоса заполнена sp^2 орбиталями атома углерода и s -орбиталью атома водорода, но зона проводимости пуста. Энергия запрещённой зоны составляет почти 10 эВ, и это слишком много [18].

Новизна транс-полиацетилена состоит в том, что он демонстрирует вырожденное энергетическое состояние, то есть он имеет две геометрические структуры с одинаковой энергией, а различие в геометрии возникает из-за обмена одинарной связью между соседними углеродами. Фактический механизм проводимости в полиацетилене хорошо изучен. Полиацетилен является изолятором в своей первоначальной форме, и после легирования электронно-донорными или электронно-акцепторными добавками (AsF_3 , Br_2 , I_2 / CCl_4), он образует катион-радикалы или поляроны, удаляя электроны из π -связи, поскольку удаление электрона из π -связи относительно легко по сравнению с удалением из σ -связи. Затем, после повторной обработки легирующими добавками, он генерирует биполяроны, забирая еще один электрон у радикала, присутствующего в поляроне. После генерации биполяронов связи π сдвигаются между σ -связями, образуя солитоны. Солитоны могут быть отрицательными или положительными в зависимости от используемой примеси [19].

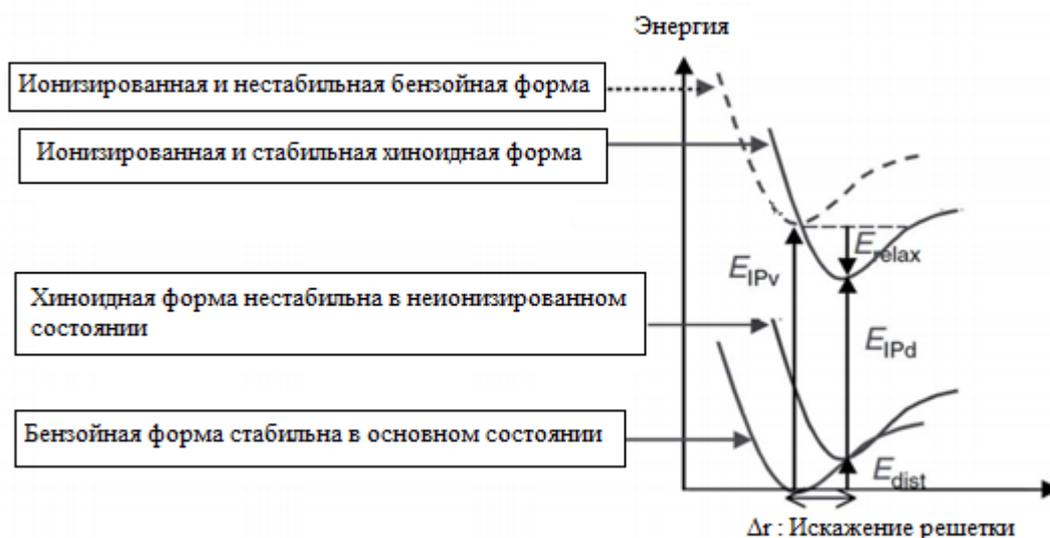


Рис. 1.5. Диаграмма уровней энергии процесса молекулярной ионизации поли (п-фенилена).

Механизм проводимости в проводящих полимерах имеет две стороны. Один из них, химический аспект, а другой, аспект физики твёрдого тела. Химики рассматривают проводящий полимер как систему сопряжённых связей, в то время как физики рассматривают его как волну плотности заряда [20], как показано на

рис. 1.6. В случае двойных связей, которые более плотны, чем σ -связи, движение π -электрона связано с колебаниями волны зарядовой плотности, а точнее, это волна порядка связей, потому что плотность электронов не ограничена узлом решетки [21].

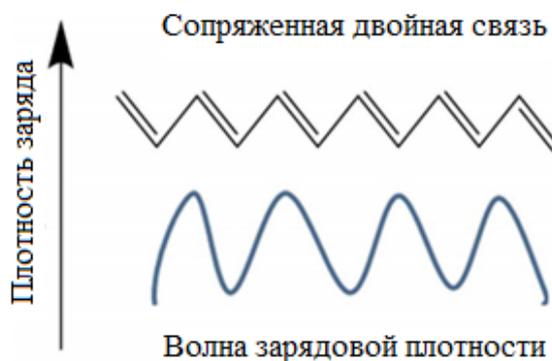


Рис. 1.6. Изображение волны зарядовой плотности в полиацетилене.

Рассмотрим теорию возникновения солитонов на примере полиацетилена. На основании того, что чистый полиацетилен является типичным полупроводником, можно предположить, что допированный полиацетилен будет вести себя как обычный полупроводник с примесью доноров или акцепторов. Тем не менее, в процессе экспериментов выяснилось, что эта гипотеза неверна. У новой структуры отмечается нечувствительность к легирующей примеси, что и отличает её от обычных полупроводников.

Электропроводность чистого полиацетилена на самом деле невелика. Это говорит о нулевом заряде у данных спиновых дефектов. Особенно значимым открытием стало выявление таких свойств, как падение парамагнетизма Кюри при допировании и увеличение проводимости. Суть этого наблюдения оказалось достаточно трудно передать, используя пример стандартного полупроводника, спин которого составляет $\frac{1}{2}$ носителей заряда. Поэтому в таких экспериментах ранее закономерным было использование солитонной модели носителей заряда со спином ноль.

Стоит отметить, что в результате введения допанта концентрацией около 1% электропроводность образца резко изменялась по величине и температурной

зависимости. Такое поведение часто наблюдается для классического перехода металл-диэлектрик.

По причине наличия концевых групп для транц-полиацетилена возможны два варианта развития событий. Первый вариант – молекула, в которой не нарушается чередование связей (рис. 1.7).

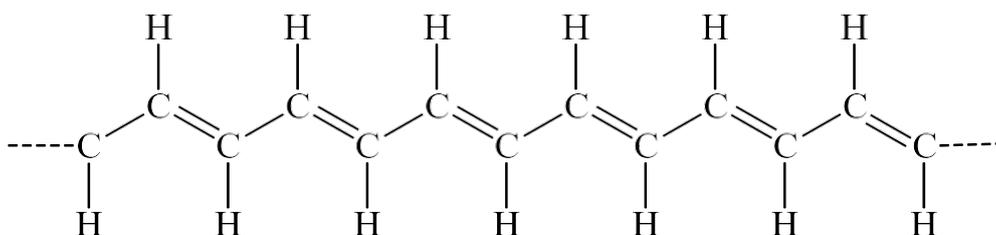


Рис. 1.7. Химическая структура транц-полиацетилена с чередованием связей [22]

Второй вариант – молекула, в которой порядок чередования прерывается в одном из звеньев (рис. 1.8).

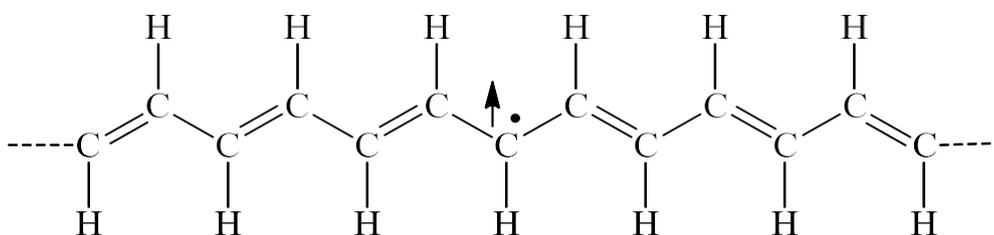


Рис. 1.8. Химическая структура *транц*-полиацетилена с дефектами чередования связей [22]

Есть определённые условия, в которых солитон может образоваться даже в кольце с чётным количеством связей. Это будут два солитона противоположного знака, то есть солитон и антисолитон. Такой результат даст нарушение чередования связей, а именно, когда происходит компенсация образовавшимся антисолитоном нарушения чередования связей, что приводит к возникновению солитона. Таким образом, для образования солитона требуется содержание солитона на цепи конечной длины с противоположными связями фаз его чередования.

Солитон стал центром внимания работ, которые были посвящены анализу свойств полиацетилена. Это способствовало развитию широкой теоретической базы солитонных состояний.

Для солитонных уровней возможны следующие распределения спина и заряда (рис. 1.9):

- 1) однократно заселенный нейтральный солитон (нулевой заряд, спин $1/2$),
- 2) дважды заселенный солитон (заряд $-e$, спин 0),
- 3) незаселенный солитон (заряд $+e$, спин 0).

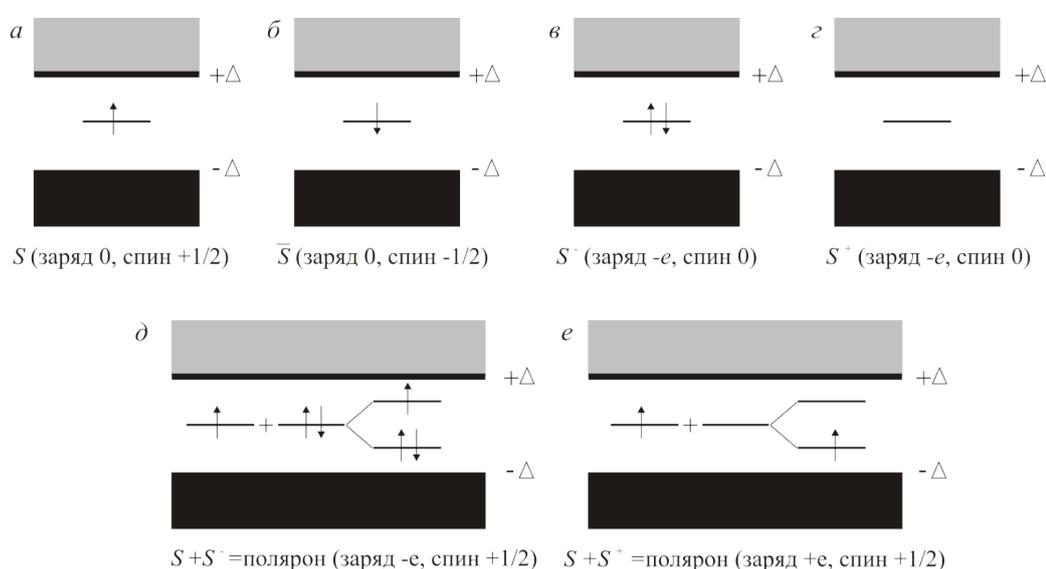


Рис. 1.9. Схемы энергетических уровней солитонов и поляронов в полиацетиле: солитон (а), антисолитон (б), отрицательный солитон (в), положительный солитон (г), отрицательный полярон (д), положительный полярон (е) [23]

В физико-химическом аспекте нейтральному, и заряженным солитонам соответствуют радикалы, анион-радикалы и катион-радикалы соответственно.

1.1.3. Теоретические модели электронного транспорта в полимерах

Химическая структура несопряженных полимеров влияет на характер проводимости и вид носителей заряда. В частности, в одном из видов полиацетилена транс-типа возможно создание солитонов в качестве носителей

заряда. В полипиролле, как указывалось выше, носителями заряда являются биполяроны. Необходимо помнить, что в полимерных материалах помимо транспорта вдоль полимерных цепей существуют проблема переноса зарядов с одной цепи на другую. Важно рассмотреть особенности транспорта носителей заряда с точки зрения влияния температуры [24].

Для объяснения температурной зависимости проводимости в сопряженных полимерах часто и вполне эффективно используют модель Мотта [23]. Использование этой модели с целью изучения влияния температуры предполагает дополнительное поглощение фононов на стадии перехода носителей заряда с одного локализованного состояния в другое по энергии состояние. При прыжковом механизме обычно учитывают два фактора: это постоянную Больцмана (k_B) и фактор туннелирования ($e^{-\frac{L}{v}}$) где v – длина локализации, L – расстояние, на которое происходит прыжок).

$$P_{ij} \propto e \left[\frac{-2L}{\xi} - \frac{\Delta E}{k_B T} \right] \quad (1.1)$$

L и ΔE связаны с плотностью состояний $N(E_F)$. $L^d \Delta E N(E_F) \sim 1$ где d – размерность системы. Из приведённого выше уравнения ясно, что произведение числа доступных состояний в интервале объемных энергий L^d и плотности состояний порядка единицы.

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{n+1} \right] \quad (1.2)$$

здесь n – размерность переноса заряда, σ_0 – проводимость при комнатной температуре, а T_0 – температурная постоянная Мотта:

$$T_0 = \left(\frac{\beta}{\bar{N}(E_F) \xi 3 k_B} \right) \quad (1.3)$$

Для проведения экспериментального анализа применимости модели Мотта необходимо перестроить зависимость σ от T в полулогрифмических координатах. Полученную зависимость необходимо аппроксимировать методом наименьших квадратов. Подобный подход позволяет получить понимание не только размерности эффекта, но может дать представление о механизмах транспорта электронов.

Модель Шефера-Зибберта-Рота можно рассматривать, как одну из модификаций модели Мотта. Отличие заключается в том, что применительно к квазиодномерным полимерным молекулам эта модель учитывает соотношение между длиной сопряжения и длиной локализации заряда. В то время, как в модели Мотта рассматривается радиус локализации носителей заряда и длина прыжка. При легировании полиацетилена, например, р- или n-допантами наблюдается деформация π -связи в результате чего возникающие поляроны и биполароны инициируют возникновение в основной цепи нарушение сопряжения из-за различной длины связей [25].

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{-\gamma} \right] \quad (1.4)$$

здесь σ_0 и T_0 зависят от длины локализации, а γ зависит от плотности состояний на уровне Ферми.

1.1.4. Электропроводность несопряжённых полимеров

Группа исследователей из России в 1981 году опубликовала сенсационную работу, в которой сообщалось о наблюдении аномально высоких значений проводимости в полимерах, традиционно относящихся к изоляторам [26]. При этом, что чрезвычайно важно, аномальные значения проводимости достигались не за счет процедуры допирования, а при незначительных внешних физических воздействиях, например, одноосном давлении. Рост проводимости происходил в тонких пленках таких полимеров, как лавсан, полиимид, полипропилен и других. Считалось, что важным фактором является малая толщина выбранных полимерных пленок, которая не превышала 30 мкм. Одноосное давление создавалось известным способом с помощью наковален Бриджмена. Скачок проводимости до 10^4 (Ом · см)⁻¹ происходил при достижении давления порядка 10 кбар и при комнатной температуре. Неоднократно отмечалось, что достигаемая проводимость ограничивалась проводимостью металла, с которым контактировал тот или иной полимер. На основе анализа функциональной зависимости сопротивления от температуры и от толщины пленки коллектив авторов делает закономерное

предположение о том, что ими обнаружен новый вид электронного фазового перехода типа диэлектрик-металл. Аналогичные эффекты были обнаружены для наполненных полимерных материалов. Подчеркнем не допированных, а наполненных микрочастицами металлов. Причем концентрация микрочастиц была значительно меньше порога перколяции для таких систем. При этом толщины образцов были значительно больше и достигали 200 мкм.

Большой интерес представляют результаты исследования одновременного воздействия сдвиговой деформации и одноосного давления на электропроводность композиционных полимерных материалов наполненных электропроводящими частицами [27]. Среди полимерных материалов были такие, как поливинилхлорид, полиакриламид и другие, а наполнителями были микрочастицы меди, олова, железа, графита и другие [28]. Размер частиц наполнителя изменялся в широком интервале значений и составлял от 10-2 мкм до 1 мм. Температурная зависимость сопротивления в интервале от 77 до 340 К практически не изменялась. При этом приложенное давление было выше порогового значения перехода в высокопроводящее состояние. При повышении температуры в интервале 340 К до 400 К сопротивление уменьшалось в соответствии с нижеприведенным соотношением:

$$R = R_0 \exp\left(\frac{E}{kT}\right) \quad (1.5)$$

Было установлено, что энергия активации проводимости при увеличении давления и угла поворота наковален (сдвиговой деформации) уменьшается. Также отмечалось, что сопротивление наполненного металлическими частицами полимерного образца нелинейно изменяется при изменении толщины образца. В принципе, если предположить, что транспорт носителей ограничивался инжекционными процессами, то такая зависимость вполне логична. Этот вывод был подтвержден на образцах дискообразной формы (форма была выбрана из соображений удобства организации сдвигового эксперимента). Площадь образцов превышала 7 см², а толщина варьировалась в диапазоне от 70 до 170 мкм. Эксперимент проводился при комнатной температуре и одноосном давлении на

образец превышающем пороговое значение перехода в проводящее состояние. Как и в предыдущих экспериментах [27] сопротивление возрастало нелинейно с увеличением толщины композиционного образца. Также отмечалось необъяснимо низкое значение сопротивления.

Прежде всего, авторам, важно было проанализировать полученные результаты с точки зрения известного к тому времени довольно тривиального эффекта перколяции. Этот эффект заключался в том, что при достижении концентрации частиц электропроводящего наполнителя критического значения в образце возникали каналы протекания тока по этим частицам. Роль материала матрицы при этом являлась пассивной. Тщательно проведенная работа показала, что эффектом перколяции наблюдаемые явления объяснить не удастся. Скачок проводимости возникающий при одновременном действии одноосного давления и сдвиговой деформации нельзя объяснить формированием проводящих филаментов из частичек наполнителя. Авторы работы [29] предложили электронную модель обнаруженного явления. Идея заключалась в том, что внешнее давление воздействуя на композиционный материал способствует распаду поверхностных состояний облегчая тем самым инжекцию носителей заряда с уровня Ферми металла в зону проводимости изолятора. При этом поверхностным состояниям отволилась роль акцепторов электронов. На рис. 1.10 представлено схематичное изображение этих представлений на основе зонной модели контакта металл/диэлектрик. Для облегчения инжекции носителей заряда из металл в диэлектрик было сделано дополнительное предположение о том, что совокупность факторов (давление, деформация сдвига, поле высвободившегося поверхностного заряда и другие) могут вызвать увеличение поляризуемости макромолекулы, что должно привести к приграничному понижению энергии дна зоны проводимости (рис. 1.13). Последнее за счет понижения высоты потенциального барьера на границе металл/полимер облегчает инжекцию носителей заряда. Следует допустить, что это самосогласованный процесс и может продолжаться до тех пор пока встречное поле встроенного заряда не будет компенсировать возникающие изменения зонной структуры.

Отмечалось, что описанный выше механизм не может быть реализован при давлениях меньших критического значения. Совокупность результатов исследования проведенного теоретического осмысления фактически позволил сформулировать новую физическую проблему: условия реализации высокой, возможно металлического типа проводимости в диэлектрических тонких пленках. Хотя, с исторической точки зрения, впервые подобная постановка вопроса была сформулирована в работе немецких физиков Хольма и Мейснера [30] [31]. Они с подобными явлениями столкнулись при исследовании диэлектрических свойств тонких пленок некоторых оксидов еще в конце 20-х годов 20-ого века.

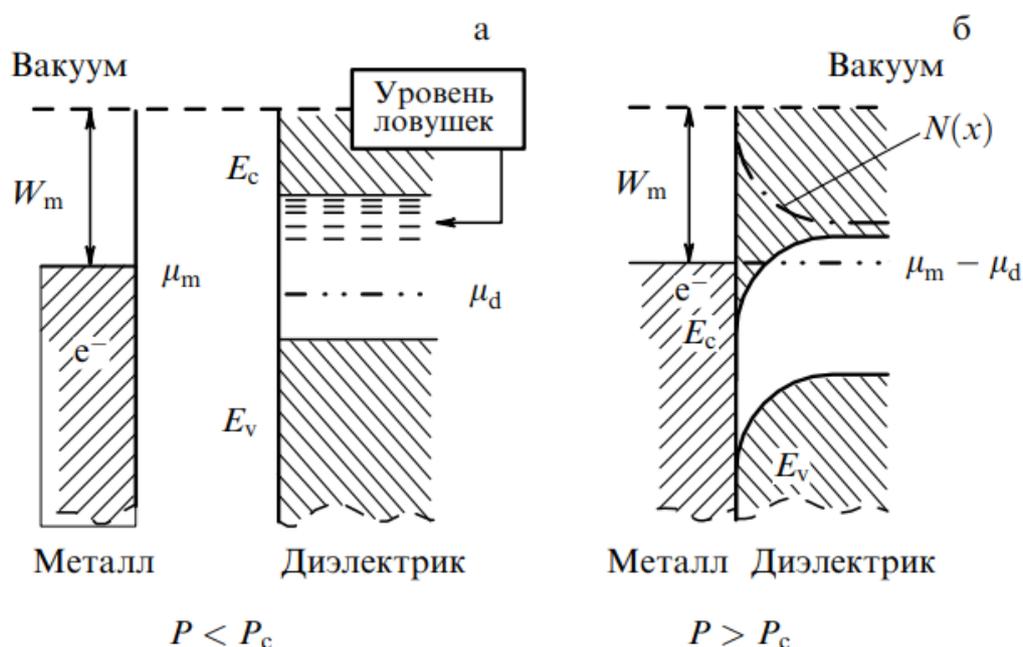


Рис. 1.10. энергетические зоны в системе металл-изолятор: (а) давление на полимерную пленку $P < P_c$ и (б) $P > P_c$. E_c – энергия дна зоны проводимости изолятора; E_v – энергия вершины валентной зоны изолятора; μ_m и μ_d – уровни Ферми металла и изолятора соответственно; W_m – работа выхода электрона из металла. Пунктирной линией на рис. 1.10. б показано распределение инжектированных электронов в изолирующей пленке [26]

В этих работах отмечались изменения диэлектрических свойств, например, электрической прочности и электропроводности диэлектриков при уменьшении их толщины. Была сформулирована знаменитая фраза: «тонкие пленки некоторых изоляторов не препятствуют протеканию электрического тока» [32]. Увеличение электропроводности в тонких пленках изоляторов в электрическом поле получило

название эффекта электроформовки. В конце 50-х годов прошлого века аналогичные эффекты в полупроводниковых пленках получили название эффекта электронного переключения проводимости [30]. Несколькими годами позже подобные явления были зафиксированы в пленках полимерных диэлектриков [33]. В работах [34]-[38] обсуждаются свойства «странных металлов» с позиций поведения невзаимодействующих Ферми-систем. В настоящее время такие подходы активно развиваются в органических и углеродных низкоразмерных системах. Обсуждаются сложные квантовые явления, в которых происходят взаимодействия квазиодномерных или двумерных электронных структур с внешними полями и воздействиями. В связи с чем возможен пересмотр условий применимости теории Ферми жидкостей.

1.2. Влияние окружающей атмосферы на свойства сопряжённых полимеров

1.2.1. Влияние кислорода на свойства полимеров

В течение последних десятилетий было показано, что многие свойства твёрдых материалов регулируются не только их геометрией и электронной структурой, но также функциональными дефектами и несовершенствами их кристаллической структуры [39]-[47]. Таким образом, быстрый прогресс полупроводниковой нанотехнологии зависит не только от контроля самих материалов, но и от успеха в понимании и контроле их дефектов [44],[45]. В оксидах металлов кислородные вакансии являются одним из наиболее распространенных дефектов и являются предметом как теоретических, так и экспериментальных исследований [46]-[48]. Хотя кислородные вакансии иногда рассматриваются как пагубные для свойств оксидов, например, в диэлектриках и некоторых магнитных оксидах, очевидно, что они фактически могут вызывать новые свойства.

Сообщалось, что кислородные вакансии заставляют изолирующие оксиды превращаться в металлы, подталкивать немагнитные оксиды к магнетизму, запускать сверхпроводимость, повышать каталитическую активность и ионную

проводимость, что делает их главными в технологиях на основе оксидов, используемых в электронике и спинтронике (рис. 1.11). Таким образом, использование и понимание дефектов кристаллов отражает разностороннюю стратегию проектирования функциональных свойств оксидов путём создания и компенсации электронных зарядов посредством ионных дефектов. Кислородные вакансии своим присутствием облегчают диффузию ионов кислорода в ионных устройствах (например, твёрдооксидных топливных элементах, электролизерах или газоразделительных мембранах), в то время как их влияние на электронную структуру используется в электронных приложениях, таких как магниторезистивные устройства или спинтронные устройства [51] [52].

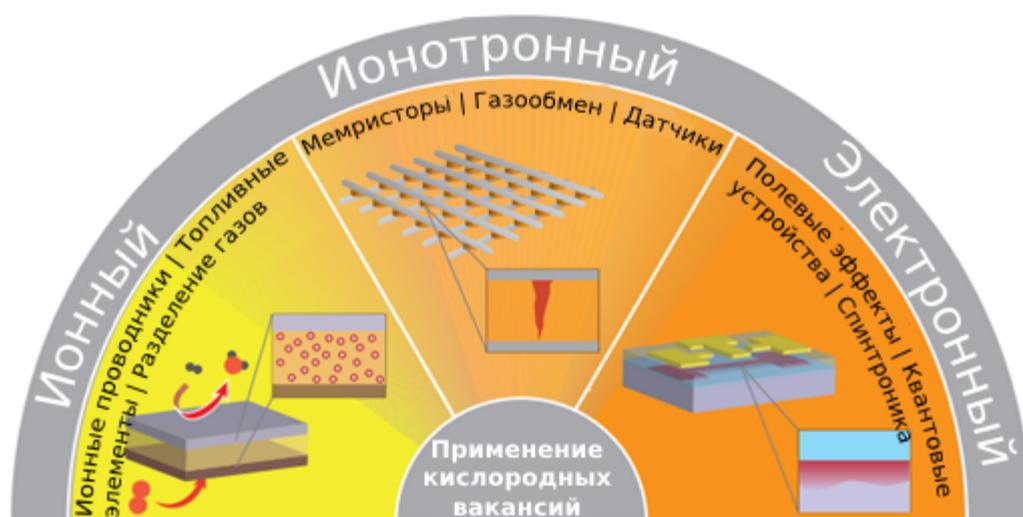


Рис. 1.11. Актуальные области исследования явлений, связанные с кислородными вакансиями [53]

Важными примерами в этой области являются мемристивные устройства (типа «изменения валентности»), использующие ионное движение для адаптации электрического сопротивления для хранения данных и нейроморфных приложений. Другие примеры включают катализаторы обмена кислорода в электролизерах и топливных элементах или газовых датчиках.

Различие между ионными и электронными явлениями часто не является строгим (рис. 1.11). Контроль и управление дефектной структурой обеспечивает определенную степень свободы для сбора и адаптации функциональных свойств

оксидов. Кислородные вакансии являются подвижными ионными дефектами из-за их сравнительно высокого коэффициента диффузии, особенно при повышенной температуре. Например, в $SrTiO_3$ коэффициент диффузии кислородных вакансий составляет около 10^{-6} см²/с при 900 К, так что кислородные вакансии могут диффундировать на микрометры за несколько секунд. Даже при 300 К коэффициент диффузии все еще составляет около 10^{-14} см²/с, что обеспечивает диффузию вакансий в нанометровом масштабе также при комнатной температуре. Это позволяет адаптировать и управлять свойствами, возникающими в результате кислородных вакансий, динамическим образом с помощью электрических полей, температуры, давления или света путём формирования / исправления дефектов или путём перемещения и перераспределения дефектов внутри устройства. Эта область, в настоящее время известная как инженерия дефектов, направлена на управление природой и концентрацией дефектов в материале, чтобы настроить его свойства желаемым образом или создать совершенно новые и неожиданные свойства [53] [54].

Образование и аннигиляция кислородных вакансий в оксидах переходных металлов включает динамику ионных дефектов, обмен кислорода из окружающей среды или в неё, а также перенос электронных зарядов от или внутрь материала, что превращает образование кислородных вакансий в сложный окислительно-восстановительный процесс в твёрдом состоянии. После удаления кислорода два электрона, ранее связанные с ионом кислорода, остаются в оксиде и заселяют дефектные состояния, которые в оксидах с широкой запрещённой зоной обычно расположены внутри запрещённой зоны (внутризонные состояния). Когда эти донорные состояния мелкие, электроны могут делокализоваться в зоне проводимости оксида, где они могут проводить электричество в номинально изолирующем материале [54] [55]. Следовательно, такие оксиды n-типа могут демонстрировать переход изолятор-металл при нескольких ppm кислородных вакансий и дополнительно увеличивать проводимость при повышенных концентрациях вакансий, как это наблюдается в прототипе оксида $SrTiO_3$.

С другой стороны, оксиды р-типа обычно демонстрируют переход металл-изолятор при более высоких концентрациях кислородных вакансий, поскольку они уменьшают концентрацию дырок в материале [56].

Некоторые оксиды могут содержать дефицит кислорода до десятков атомных процентов, что затем может приводить к фазовым переходам в сторону вакансионно-упорядоченных структур браунмиллерита и бесконечнослойных фаз, что серьёзно влияет на электронную структуру оксида. Во всех случаях локальное распределение кислородных вакансий представляет собой отпечаток химической, кристаллографической и электронной структуры оксида.

В несопряженных полимерах валентная зона формируется за счет уширенных верхних занятых электронных орбиталей. Такие электроны между собой образуют ковалентные связи типа sp^3 -гибридизации. Валентные электроны сильно локализованы относительно перемещения вдоль полимерной цепи. В связи с этим они имеют формальную низкую подвижность, а потому и очень низкую проводимость. Потому эти полимеры являются диэлектриками. В противоположность описанным полимерам в сопряженных полимерах гибридизация углерода скелетной части вида sp^2 формирует непрерывную цепочку электронных состояний. Если длины связей позволяют, то возможно перекрытие p -орбиталей, которое приводит к делокализации конкретного электрона вдоль полимерной цепи. В результате делокализации соседние электроны формируют облако обобществленных электронов, в котором невозможно установить принадлежность электрона к исходному атому углерода. Такая привязка валентных электронов к скелетной части макромолекулы приводит к появлению анизотропии проводимости в полимерных материалах. В связи с этим, электронные свойства полимерного материала сильно зависят от свойств кристалличности его надмолекулярной структуры. В связи с этим химики-синтетики и материаловеды стремятся создать или найти органический полимерный сопряженный материал с высокой степенью кристалличности. Однако, необходимо отметить, что пока органические материалы уступают по своим электронным параметрам традиционным неорганическим полупроводникам. Сравнение известных значений

подвижности и проводимости органических и неорганических материалов явно не в пользу органики: Электронная проводимость (μ_e) имеет меньшее значение – $0.1 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ (у кремния $\mu_e=1400 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$).



Рис.1.12. Строение полимера [57]

1.3. Особенности границы раздела полимер/полимер

1.3.1. Особенности переноса заряда вдоль границы раздела полимер/полимер

Хорошо известно, что границы раздела двух материалов могут обладать уникальными электронными свойствами, которые отличаются от аналогичных свойств наблюдаемых в объеме этих материалов. В зарубежной научной терминологии границы раздела называют интерфейсами. В современной электронике большинство устройств основано на использовании свойств интерфейсов. Эти выгодные интерфейсы обычно производятся с использованием электропроводящих или полупроводниковых композитных материалов. Относительно недавно экспериментально были обнаружены уникальные электронные свойства, возникающие вдоль границы раздела двух диэлектриков [58]. Эта граница раздела создавалась путем организации плоского контакта двух диэлектрических перовскитов $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$.

Многочисленными экспериментами было продемонстрировано, что такая граница является ничем иным, как квазидвумерным электронным газом. Показано, что проводимость очень высока, подвижность носителей достигает $10^4 \text{ см}^2 / \text{ В} \cdot \text{ с}$. Вдоль интерфейса двух перовскитов были обнаружены различные физические

явления. Прежде всего, к ним нужно отнести сверхпроводимость при 200 мК [59], уникальное магнетосопротивление, ферромагнитное электронное упорядочение и другие. Совокупность этих явлений лишней раз свидетельствует о наличии вдоль границы особого электронного состояния – квазидвумерного электронного газа. Позже возможности управления электронными свойствами этой границы были продемонстрированы с помощью электрического поля [61], зонда атомно-силового микроскопа [62] и т.д. Выявление идентичных свойств на границе раздела между двумя органическими кристаллами изоляторов [63][64] стало важным шагом в развитие этой отрасли науки.

В мире существует несколько гипотез, с помощью которых исследователи стремятся объяснить это электронное явление. В частности, в работах [65]-[67] предложена поляризационная модель, согласно которой граница раздела формируется на контакте двух поверхностей, одна из которых поляризована из-за наличия на ней полярных групп контактирующего соединения, а вторая нейтральна. Такая конфигурация полярной и нейтральной поверхностей создает специфическое поле, которое способствует локализации электронов в плоскости границы. Этот общий подход делает очевидным, что поверхность раздела между двумя диэлектриками может быть создана с помощью других пар диэлектриков. Но есть некоторые очевидные фундаментальные ограничения в выборе таких пар, с которыми сталкиваются исследователи при использовании эпитаксиальных методов для создания границы раздела неорганических кристаллов. Тем не менее, создание границы раздела между двумя органическими кристаллами тетрагидрофульвалена ТТФ/тетрацианохинодиметан (TCNQ) [63][64], обладающих идентичными свойствами, показало возможность обнаружения подходящих границ раздела между двумя другими органическими диэлектриками. Следует отметить, что в работах [63] и [64] интерфейс создавался не за счёт процесса эпитаксиального роста, а путём простого механического соединения двух граней кристалла.

Электропроводящие свойства сопряжённых органических полимеров хорошо известны. Тем не менее, для поставленных задач требуются полимеры-

изоляторы, например, такие, в которых отсутствует валентное π -электронное сопряжение. Таких полимеров великое множество, но очевидно, что отсутствия конъюгации недостаточно для достижения цели. По аналогии с идеологией формирования границы раздела между двумя неорганическими диэлектриками типа $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ [58]-[60], согласно которой необходимо наличие на одной из поверхностей упорядоченных дипольных групп, этот подход был использован в случае органических материалов. В частности, было использовано известное свойство карбоциклических полимеров, обладающих боковыми дипольными группами. Эта особенность формирования поверхности полимерной плёнки детально изучена для полистирола (ПС) [68]. Вторым полимером отвечал другим требованиям. Прежде всего, нанесение второго полимерного слоя не должно повреждать первый полимерный слой. Причем, наиболее важное заключается в том, что необходимо сохранить поверхностно поляризованную компоненту полимерной пленки, возникающую за счет упорядочения боковых дипольных групп и обращенную к верхнему слою.

В отличие от неорганических кристаллических полярных материалов типа перовскитов, при работе с полимерами открываются более широкие возможности в плане подбора подходящих пар материалов с точки зрения их межповерхностной поляризуемости. Это обусловлено, с одной стороны, наличием большого количества коммерческих полимеров с подходящими молекулярными свойствами. А с другой стороны, возможностями современной синтетической химии, которая часто может найти способ создания конкретного соединения с заданными свойствами. В частности, в работе [69] были использованы известные коммерческие полимеры: полистирол, поливинилкарбазол (ПВК), полифениленфталид (ПДФ). При существенно разном химическом строении они являются несопряженными с большой шириной запрещенной зоны и все эти полимеры имеют боковые фрагменты с относительно большим дипольным моментом. ПС и ПВК использовались только в качестве второго полимерного слоя. ПС (рис. 1.13. а) имеет фенильный фрагмент в качестве боковой группы (дипольный момент $0,36 - 0,43 \text{ D}$), [70] ПДФ имеет фталидную группу $5,24 \text{ D}$ (рис.

1.13. б, а ПВК имеет карбазольную группу ($\sim 0,7$ D) [71] (рис. 1.13. с) соответственно. Из-за отсутствия перекрытия волновых функций π -электронов скелетной части макроцепи эти полимеры считаются несопряженными и потому обоснованной – диэлектриками. Для экспериментальной работы важным является то, что они хорошо формируют пленки из растворов.

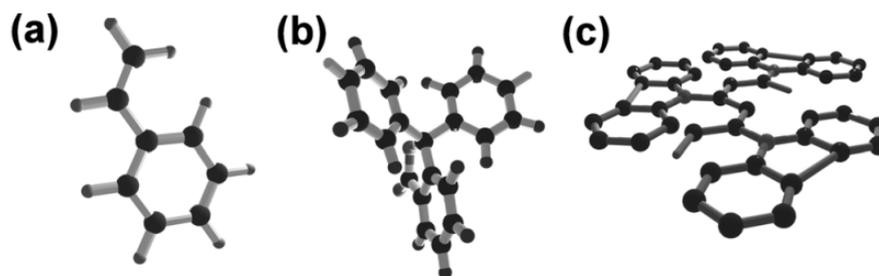


Рис. 1.13. Мономер используемых полимеров а) ПС, б) ПДФ и с) ПВК.

Полимерные плёнки получали методом центрифугирования из растворов полимеров. Для ПС и ПВК выбран дихлорэтан, для ПДФ – циклогексанон. Выбор этих растворителей объяснялся необходимостью получения качественных плёнок с помощью данного типа листового формования.

На рис. 1.14 показаны АСМ-изображения полимерных пленок. Пленки подготовлены специальным образом путем полного разрыва на всю толщину образца. Чтобы избежать искажения геометрии двухслойного образца в этом случае между пленками металлические электроды не встраивались. Используя такой подход удалось визуализировать разрез двухслойного образца (рис.1.14.а), на котором можно наблюдать довольно четкую границу раздела (или точнее переходной слой) между двумя полимерными пленками. Удивительно, но следовало ожидать более размытую переходную область. Возможно, это связано с тем, что предварительный отжиг полимерных пленок при температуре близкой к температуре кипения растворителя создает условия, при которых растворение пленок становится затруднительным. И потому можно наблюдать эту переходную область, профиль которой показан на рис. 1.14.б. Оценка ширины, интересующей нас области, дает величину $d \sim 12$ нм.

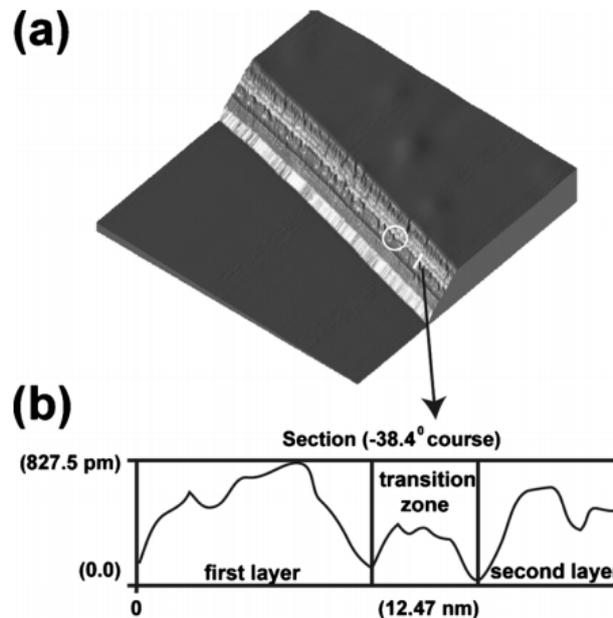


Рис. 1.14. Атомно-силовое изображение границ раздела двух полимерных слоёв. а) Трёхмерное изображение двухслойной полимерной пленки, граница раздела полимер/полимер отмечена белым кружком. б) Профиль переходной зоны между двумя полимерными плёнками: одна и та же область на 3D-изображении отмечена белой линией.

На рис. 1.15 показаны схематичные изображения экспериментальных образцов и вольт-амперные характеристики этих образцов. Серия различных экспериментов позволила точно установить, что ток протекает именно вдоль границы раздела полимер/полимер. Была установлено, что нелинейная ВАХ хорошо описывается инжекционной моделью, что согласовывалось с ранее сделанными выводами в работе [72].

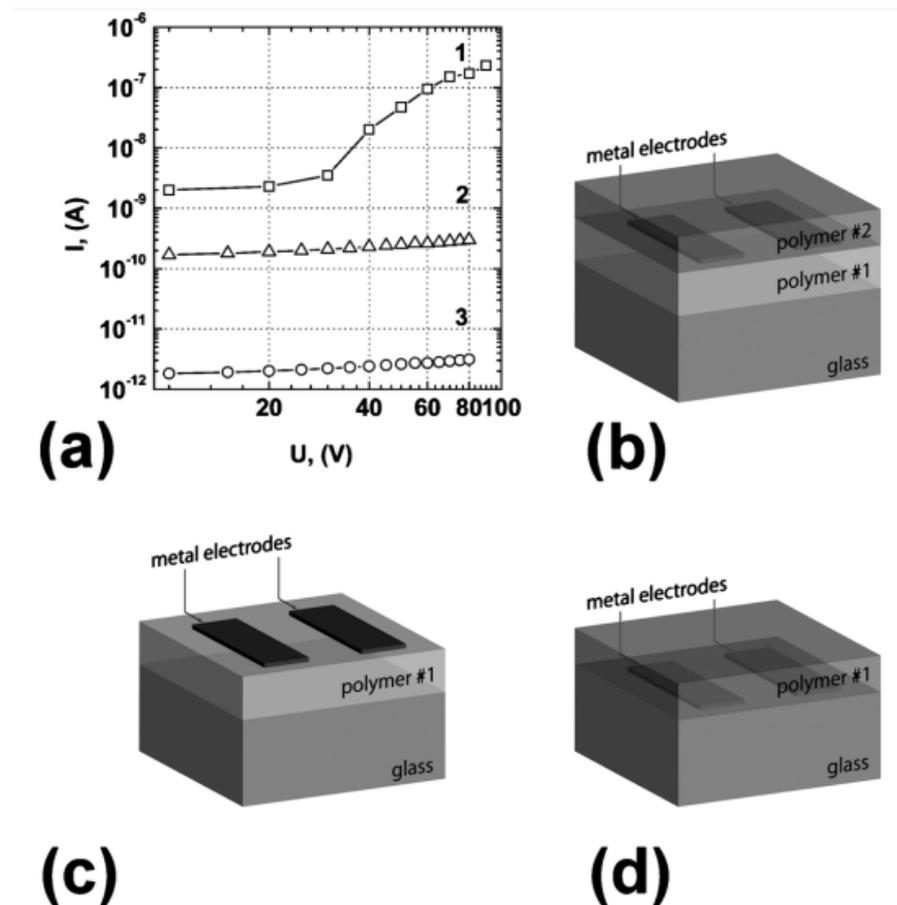


Рис. 1.15. Структура экспериментального образца. а) ВАХ соответствующих конструкций. Кривая 1 соответствует структуре б; кривая 2 соответствует структуре с; кривая 3 соответствует структуре д. б) Образец с двумя полимерными слоями. в) Образец с одним полимерным слоем, электроды находятся на поверхности полимера. д) Образец с одним полимерным слоем, электроды находятся под полимерной плёнкой.

Оценка подвижности носителей заряда, полученная в рамках инжекционной модели, дала значения $\mu \sim 3,7 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. При сравнении этого значения с ранее измеренными время полетным методом для объема пленки приходим к неожиданному заключению о значительном повышении подвижности при движении носителей заряда вдоль границы раздела [73]. Однако справедливости ради, необходимо сказать, что у фталоцианина меди этот параметр не меньше [73].

$$I_d = (Z/L) \times \mu C_i (V_g - V_t) V_d, \quad (1.29)$$

где I_d – ток между стоком и истоком, Z и L – ширина и длина соответственно, μ – подвижность носителей, C_i – ёмкость диэлектрического слоя, а V_g , V_d и V_t – затвор,

сток и порог напряжения, соответственно. Подвижность носителей, определяемая соотношением, составляла $\sim 0,4 \text{ см}^2 / \text{В} \cdot \text{с}$.

На рис. 1.16. показаны температурные зависимости проводимости, измеренные для двух различных типов конфигураций. Линия 1 соответствует измерениям, выполненным двухзондовым методом. Он имеет форму, характерную для инъекции носителей заряда в полимерную пленку, ограниченную барьером Шоттки. Линия 2 получена методом четырёхточечного зонда. Форма кривой соответствует металлическому типу температурной зависимости (удельное сопротивление по границе раздела = 6,3 см).

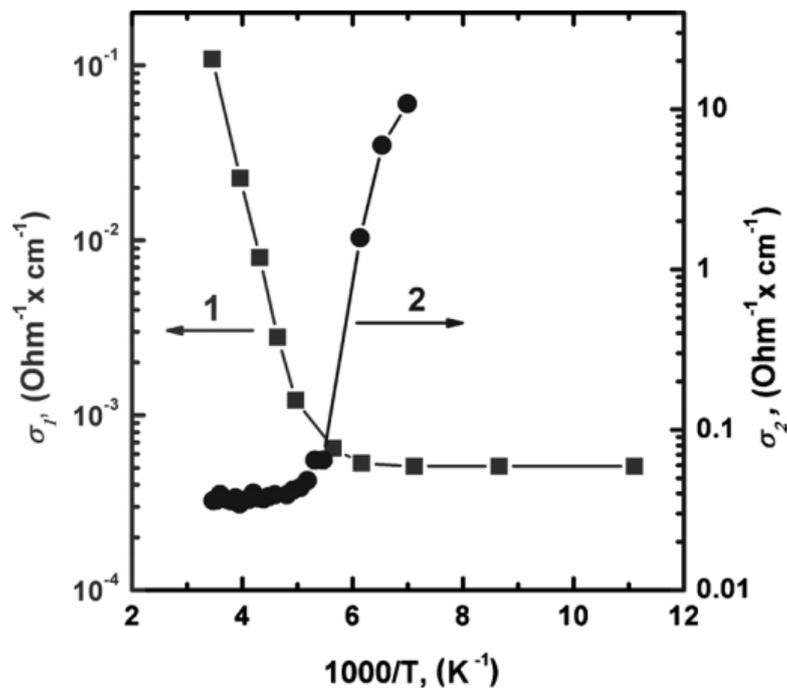


Рис. 1.16. Температурные зависимости проводимости экспериментальной структуры: линия 1 проводимости, измеренная двухзондовым методом, линия 2, измеренная четырёхзондовым методом.

Судя по всему, такая высокая проводимость вдоль интерфейса полимерных пленок связанная с высокой подвижностью может быть обусловлена наличием квазидвумерного электронного газа в переходной области. Происхождение этих свободных электронов пока не ясно. Ответ на этот вопрос требует дополнительных экспериментов. По сравнению с известными результатами на перовскитах[58][60], в случае полимеров наблюдаемые более низкие значения проводимости и

подвижности могут быть обусловлены большей дефектностью переходной области вблизи границы раздела полимер-полимер (рис. 1.14), вызванных несовершенством изготовления границы.

1.3.2. Квантово-химическое исследование электронной структуры вдоль границ раздела полимер/полимер

Устройства в молекулярной электронике обычно имеют многослойную структуру. Понимание процессов на интерфейсах между различными уровнями необходимо для достижения высокой эффективности устройств. Часто необходимо знать, как электронные уровни различных органических слоев расположены относительно друг друга. В простой модели Шоттки-Мотта два разных органических слоя имеют общий уровень вакуума. Однако в ряде экспериментальных исследований было показано, что эта картина неверна [74]. Обычно на границе раздела присутствует дополнительный потенциал, смещающий уровень вакуума (VL) одного материала по отношению к другому. Этот дополнительный потенциал на границе донор / акцептор вызван межфазным дипольным слоем [74].

В целях выяснения факторов, влияющих на формирование дипольного слоя на границе раздела двух молекулярных материалов и поиск подходящей теоретической процедуры, которая может быть использована для прогнозирования тенденций в формировании межфазного дипольного слоя, исследования сосредоточиваются на аморфных материалах.

В этом случае важны два основных эффекта. Во-первых, IDL может происходить из-за примеси переноса заряда в основном состоянии на границе донор / акцептор. Во втором порядке теории возмущений волновая функция комплекса представляется следующим образом:

$$\Psi(D, A) = a\Psi_0(D, A) + \sum_i b_i \Psi_i(D^+ A^-) + \sum_i c_i \Psi_i(D^- A^+), \quad (1.30)$$

где $\Psi_0(D, A)$ – антисимметризованное произведение невозмущённых волновых функций донорных и акцепторных молекул; $\Psi(D^+ A^-)$ [$\Psi(D^- A^+)$] – волновая функция состояния переноса заряда, соответствующего переносу заряда от [к]

донору к [от] акцептору. Коэффициенты b_i и c_i равны $V_i/\Delta E_i$, где V_i – электронная связь между основным состоянием (GS) и возбуждённым состоянием с переносом заряда (CT_i); ΔE_i – это энергетическое разделение между основным состоянием и состоянием CT_i. Таким образом, количество заряда, переносимого на границе раздела, контролируется не только разницей в электроотрицательностях (которая связана с ΔE), но и электронной связью.

Во-вторых, межфазный дипольный слой может быть образован поляризацией электронного облака внутри молекул. Сдвиг уровня вакуума на границе раздела пропорционален составляющей дипольного момента, перпендикулярной границе раздела. Поскольку взаимодействие между ближайшими молекулами донора / акцептора намного сильнее, кажется возможным выяснить факторы, влияющие на образование IDL, выполнив квантово-химические расчёты только на димере.

Перенос заряда на границе раздела

Недавно с помощью ультрафиолетовой фотоэмиссионной спектроскопии (UPS) на границе между тетратиафульваленом (TTF) и тетрацианохинодиметаном (TCNQ) был измерен сдвиг V_L на 0,6 эВ [75]. Это одно из самых больших значений для интерфейсов органический / органический, изученных до сих пор. Расчёты на димере TTF / TCNQ показали заметную зависимость переноса заряда между двумя молекулами от их взаимной геометрии, как это показано на рис. 1.15.

Анализ данных показывает, что немонотонная зависимость примеси переноса заряда в основном состоянии связана с изменением электронной связи между основным и возбуждёнными состояниями переноса заряда. Это подтверждается экспериментальными данными, показывающими, что разница в электроотрицательности между донором и акцептором – не единственный фактор, влияющий на образование IDL [76].

В соответствии с данными [76], расчёты предсказывают небольшой перенос заряда между N, N'-дифенил-N, N'-бис (1-нафтил) -1-1'-бифенил-4,4''- диамином (α -NPD) и молекулы 3,4,9,10-перилентетракарбоновой диангидрида (PTCDA), несмотря на большую разницу в электроотрицательности. Небольшое значение

VLS в этой системе в первую очередь объясняется слабой связью между НОМО α -NPD и LUMO PTCDA.

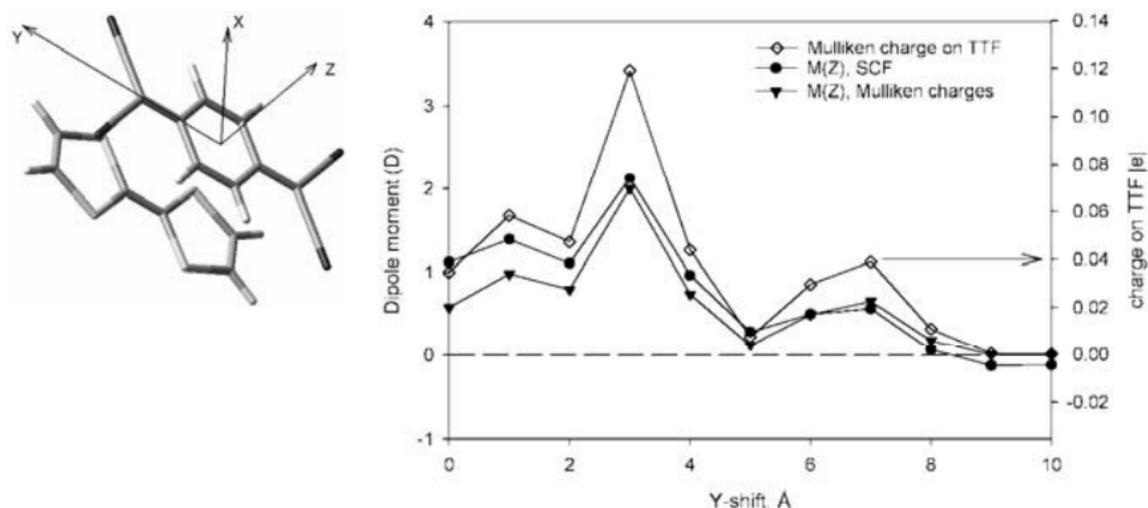


Рис. 1. 15. Эволюция Z-составляющей дипольного момента из расчётов SCF (закрашенные кружки) и вычисленная на основе зарядов Малликена (закрашенные треугольники), а также заряда Малликена на молекуле TTF в зависимости от сдвига молекулы TCNQ вдоль оси Y в димере TTF / TCNQ.

Расчеты DFT показывают, что дипольный момент обусловлен не только переносом заряда между молекулами, но и поляризацией электронных облаков внутри каждой молекулы. Например, при увеличении межмолекулярного расстояния между молекулами TTF и TCNQ, значение дипольного момента $M(Z)$, вычисленное из зарядов Малликена, уменьшается почти до нуля уже для межмолекулярного расстояния 5 Å. Однако дипольный момент, полученный непосредственно из процедуры SCF, уменьшается намного медленнее. В системах со слабым переносом заряда дипольный момент в основном возникает из-за поляризационных взаимодействий.

Потенциал ионизации и электронное сродство молекул на границе раздела

Расчёты также показывают, что окислительно-восстановительные свойства донорных и акцепторных материалов претерпевают значительные изменения. Например, как занятые, так и незанятые МО TTF испытывают увеличение своей энергии в димере TTF / TCNQ по сравнению с МО изолированной молекулы TTF

(рис. 1.16). Напротив, МО TCNQ испытывают увеличение своей энергии в димере TTF / TCNQ.

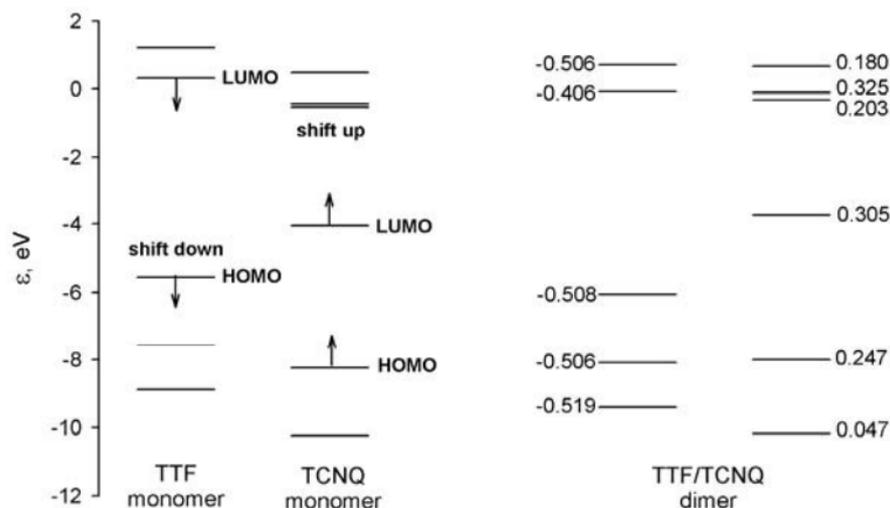


Рис. 1. 16. Схема нескольких пограничных МО изолированных молекул TTF и TCNQ (слева) и пограничных МО в димере TTF / TCNQ (справа). Цифры показывают изменение энергий МО молекул димера по сравнению с таковыми из изолированных звеньев (в эВ).

Эти теоретические результаты коррелируют с результатами UPS для интерфейса TTF / TCNQ [77]. При самом низком покрытии TTF по сравнению с TCNQ, энергия HOMO TTF увеличивается примерно до -5,9 эВ по сравнению с -5,6 эВ для энергии HOMO твердой тонкой пленки TTF.

Электронная структура сопряжённых полимеров является анизотропной и квазиодномерной из-за наличия π -связей в основной цепи полимера за счёт использования электрон-фононных взаимодействий. Поведение электронного транспорта в органических полупроводниках обычно связано с влиянием мобилизаторов заряда, таких как солитоны, поляроны или биполяроны, при вырождении основного состояния. Подзонные оптические переходы происходят в основной цепи полимера, в то время как легирование запускает подвижность заряда за счет сдвига силы осциллятора с π на π^* . Эти нелинейные возбуждения ответственны за подвижность заряда. Сопряжённые полимеры ведут себя как полупроводники в их первоначальной форме, и они действуют металлически, когда легированы примесью p и n. При нелинейном возбуждении сопряжённых полимеров [78] возникают некоторые конфликты с фотовозбуждением

сопряжённых полимеров, то есть поляронов или связанных нейтральных экситонов [79], [80]. Прежде чем понять оптические свойства сопряжённых полимеров, нам необходимо знать основы физических свойств простых твёрдых тел. Оптические константы твёрдых тел дают полное представление о вибронных и электронных свойствах, когда электромагнитная волна взаимодействует с полимером. Отклик системы характеризуется функцией диэлектрической проницаемости [81].

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + \left(\frac{4\pi i}{\omega}\right)\sigma(\omega) \quad (1.31)$$

$\varepsilon_1(\omega)$ и $\sigma(\omega)$ – действительные части диэлектрической проницаемости и частотно-зависимой проводимости. Надёжный способ определить оптические свойства твёрдого тела – направить на образец монохроматический свет и рассчитать значения коэффициента отражения и пропускания в зависимости от энергии фононов. Данные по отражательной способности дают представление об электронной структуре, оптической проводимости и диэлектрической проницаемости после анализа спектров отражения с использованием анализа Крамерса-Кронига [82].

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Полидифениленфталид и его физико-химические свойства

На рисунке 2.1.1 представлена структурная формула полидифениленфталата (ПДФ), тонкие субмикронные пленки которого были основным объектом исследования. Впервые этот полимер был синтезирован в Уфимском институте химии УФИЦ РАН методом поликонденсации [83]-[84]. Химическое строение этого полимера было тщательно изучено не только и подтверждено отечественными исследователями, но и зарубежными.

Наличие фталидной боковой группировки способствует повышенным параметрам, связанным с теплостойкостью и термостойкостью, в частности, при работе на воздухе температура начала размягчения составляет 360 °С. Температуры стеклования оценить не удалось из-за ее высокой температуры, так как термодеструкция полимера начинается при более низких температурах порядка 440 °С [85].

Помимо высокой устойчивости структуры полимера к температуре этот полимер обладает и высокой устойчивостью к воздействию различных химических веществ, например, щелочей и кислот.

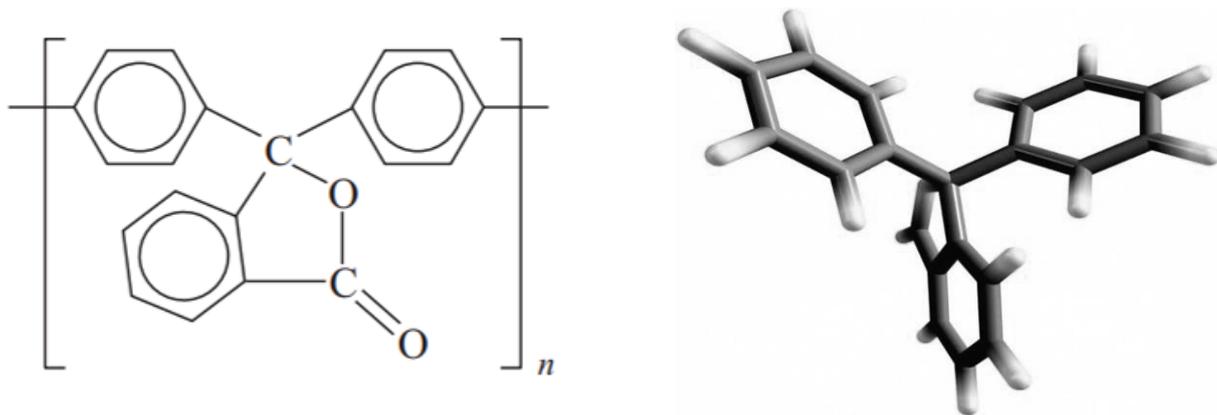


Рис. 2.1. На левом рисунке изображена структурная формула мономерного звена ПДФ. На правой части рисунка представлена оптимизированная трехмерная геометрия модели мономера ПДФ.

Проведенные ранее исследования показали, что хорошая растворимость полимера в различных органических растворителях обеспечивает полимерному

материалу высокие пленкообразующие свойства. Пленки можно изготавливать различными методами, например, поливом из раствора, трафаретной печатью, центрифугированием [86].

При использовании метода центрифугирования можно получить однородные и наиболее тонкие полимерные пленки, вплоть до толщин порядка нескольких нанометров. Многое в этом случае будет зависеть от типа поверхности (металл, полупроводник, диэлектрик) и межповерхностного поверхностного натяжения твердая поверхность – полимерный раствор [87].

На металлических поверхностях были получены ранее наиболее тонкие (до 2 нм) и высокого качества по толщине и однородности пленки ПДФ. Многочисленные исследования показали, что для метода центрифугирования наилучшим растворителем полимера является циклогексанон.

Электронные характеристики пленок ПДФ являются следующими: оптическая ширина запрещенной зоны около 4,3 эВ; первый потенциал ионизации, оцененный по результатам спектров фотоэлектронной спектроскопии – 6,2 эВ; рассчитанное электронное сродство составило ~ 2 эВ. Все эти параметры свидетельствуют о том, что ПДФ является типичным диэлектриком. Этот вывод является очевидным, так как с химическая структура полимера предполагает сильную локализацию валентных π -электронов в пределах мономерного звена полимерной макромолекулы.

В работе [88] было установлено, что мономерное звено полимера имеет два энергетически устойчивых состояния. Одно нейтральное с меньшей энергией и второе заряженное с более высокой полной энергией.

Подобным полимерам ранее было дано название электроактивными именно в смысле возможности изменять их электронное состояние за счет взаимодействия с избыточными тепловыми электронами. Например, с инжектированными из электродов носителями заряда.

Различные электронные эффекты и явления, наблюдаемые в большинстве электроактивных полимеров, представлены на рис. 2.1.2. Эти явления можно

подразделить на три группы: электрооптические [89], эффекты электронного переключения [90], квантовые явления [91][92].



Рис. 2.2. Систематика электронных эффектов, наблюдающихся в полимерах с несопряженной системой π -электронов.

Такая электронная бистабильность полимерной молекулы лежит в основе нескольких видов электронного переключения электропроводности [92]-[102], которая возникает в результате изменения концентрации инжектированных из электродов носителей заряда в объем полимерного материала. На рисунке 2.2 представлена диаграмма, в которой систематизирована часть таких явлений.

2.2. Изготовление тонкоплёночных образцов

В данной работе для исследования разных явлений были изготовлены разные типы многослойных образцов. В ходе изготовления экспериментальных образцов использовались две основные методики: термодиффузионное напыление в вакууме для формирования электродов из различных металлов и центрифугирование для получения тонких полимерных плёнок.

2.2.1. Изготовление образцов со структурой типа металл/полимер/металл

На рисунке 2.3. показана типичная структура экспериментального образца типа металл/полимер/металл на поверхности подложки из полированного стекла.

Поверхность стекла тщательно очищалась с последовательным применением ацетона, этилового спирта, дистиллированной воды с промежуточными сушками от остатков этих жидкостей.

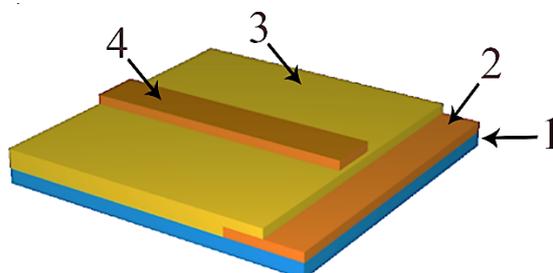


Рис. 2.3. Схематичное изображение экспериментального образца: 1 – стеклянная подложка; 2 – нижний металлический электрод (Cu); 3 – полимерная плёнка полидифениленфталида ($\sim 40 \text{ нм} < d < 700 \text{ нм}$); 4 – верхний металлический электрод (Cu)

2.2.2. Изготовление образцов, содержащих границы раздела полимер/полимер

Для исследования явлений и особенностей границы раздела двух полимерных плёнок, были изготовлены образцы со структурой металл/полимер/полимер/полупроводник (рис. 2.4). Общая методика изготовления образцов такого типа не отличается от вышеуказанного, но важную роль играют этапы формирования границы раздела внутри плёнки. Образцы изготавливались таким образом, что граница раздела полимер/полимер принимала различные положения в структуре.

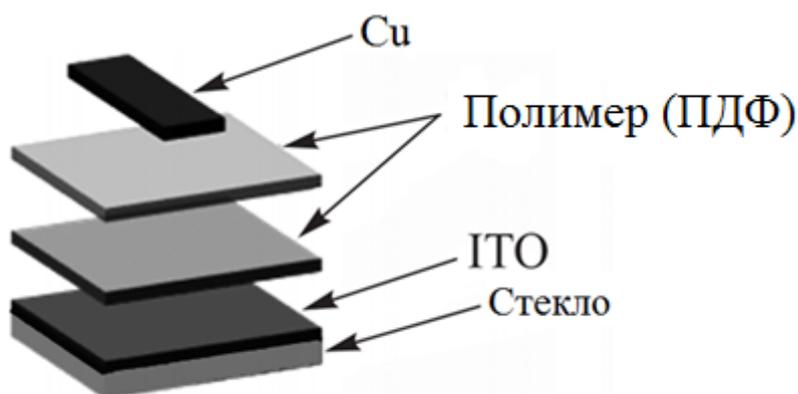


Рис. 2.4. Схематичное изображение экспериментального образца, содержащего границы раздела полимер/полимер

В качестве подложки использовалось стекло с нанесённым поверх него слоем ИТО. После очистки подложек, раствор полимера выбранной концентрации наносился на подложку методом центрифугирования. Образовавшаяся полимерная плёнка около 30 минут проходила сушку на воздухе при комнатной температуре. Затем производилась сушка для удаления остатков растворителя при температуре 150 °С в течение 45 минут. После чего по этой же методике на уже сформированную плёнку наносилась вторая полимерная плёнка. Для регулировки положения границы раздела внутри плёнки, каждый слой полимера отливался в различной концентрации. Таким образом, граница «двигалась» от анода (ИТО) к катоду (Cu).

2.3. Метод центрифугирования

Покрытие методом центрифугирования в настоящее время является преобладающим методом, применяемым для получения однородных тонких пленок из органических материалов с толщиной порядка микрометров и нанометров. Новаторский анализ центробежного покрытия был выполнен более пятидесяти лет назад Эмилем и др. [97], которые рассмотрели растекание тонкой осесимметричной пленки ньютоновской жидкости на подложке планировщика, вращающейся с постоянной угловой скоростью. Во многих случаях материал покрытия является полимерным и наносится в виде раствора, из которого испаряется растворитель. Спин-покрытие впервые было изучено для нанесения покрытий из краски и пека [98].

Этот процесс широко используется при производстве интегральных схем [99], оптических зеркал, цветных телевизионных экранов и магнитных дисков для хранения данных [100]. Центробежная сила движет жидкость радиально наружу. Сила вязкости и поверхностное натяжение заставляют тонкую остаточную пленку оставаться на плоской подложке. Пленка истончается за счет сочетания выходящего потока жидкости и испарения [101].

Нанесение покрытия центрифугированием можно разделить на несколько ключевых этапов: дозирование жидкости, раскручивание, стабильный отток

жидкости и, наконец, сушка с преобладанием испарения. Этап 3 (контроль потока) и этап 4 (контроль испарения) — это две стадии, которые имеют наибольшее влияние на окончательную толщину покрытия. Ясно, что этап 3 и этап 4 описывают два процесса, которые чаще всего происходят одновременно в течение всего времени (вязкое течение и испарение). Однако на инженерном уровне эффекты вязкого течения преобладают на ранних этапах, а процессы испарения преобладают позже. Течение жидкости на плоской прядильной подложке - один из наиболее важных физических процессов, связанных с нанесением покрытий методом центрифугирования [103].

В процессе прядения задействованы следующие параметры обработки: объем дозирования, конечная скорость отжима (w), конечная толщина пленки, вязкость раствора, концентрация раствора (c), время отжима и т.д. С использованием различных параметров рассчитываются толщина пленки и радиус растекания [104]. Процесс формирования пленки в основном определяется двумя независимыми параметрами: вязкостью и скоростью вращения. Диапазон толщины пленки, легко достигаемой методом центрифугирования, составляет от нескольких нанометров до сотни микрометров.

2.3.1. Ключевые этапы нанесения покрытия центрифугированием

Физику нанесения покрытия центрифугированием можно эффективно смоделировать, разделив весь процесс на четыре стадии, схематически изображенные на рисунке 1, а именно осаждение, ускорение, выделение и испарение растворителей. Первые три обычно являются последовательными, но выделение и испарение обычно накладываются друг на друга. Этап 3 (контроль потока) и этап 4 (контроль испарения) — это две стадии, которые имеют наибольшее влияние на окончательную толщину покрытия.

Нанесение:

На этом этапе раствору дают возможность падать на вращающиеся подложки с микрошлиф, и подложка ускоряется до желаемой скорости. Распространение раствора происходит за счет центробежной силы, и высота уменьшается до критической. Это этап подачи избытка жидкости, подлежащей нанесению, на

поверхность субстрата, часть которой сразу покрывается или «смачивается». На этой стадии жидкость может осаждаться различными способами: а) в виде сильного дождя, затопляющего весь диск; (б) в виде болюса в центре или по периметру отверстия, если центр вырезан, жидкость затем растекается по остальной части диска, или (в) в виде непрерывного потока в центре или на всем пути по внутреннему периметру жидкость затем течет наружу по всему диску, или (г) в виде непрерывного потока из приподнятого порта доставки, который движется по диску в разных направлениях. Независимо от того, какой способ используется, количество жидкости, излишне откладываемой, ограничено, и этот этап заканчивается, когда прекращается доставка.

Ускорение:

На втором этапе субстрат разгоняется до конечной желаемой скорости вращения. Эта стадия обычно характеризуется агрессивным вытеснением жидкости с поверхности пластины вращательным движением. Из-за начальной глубины жидкости на поверхности пластины на этой стадии могут ненадолго присутствовать спиральные вихри; они образовались бы в результате скручивающего движения, вызванного инерцией, которую проявляет верхняя часть жидкого слоя, в то время как нижняя пластина вращается все быстрее и быстрее. В конце концов, жидкость становится достаточно тонкой, чтобы полностью вращаться вместе с пластиной, и любые свидетельства разницы в толщине жидкости исчезают. В конечном итоге пластина достигает желаемой скорости, а жидкость достаточно тонкая, чтобы вязкое сопротивление сдвигу точно уравновешивало вращательные ускорения.

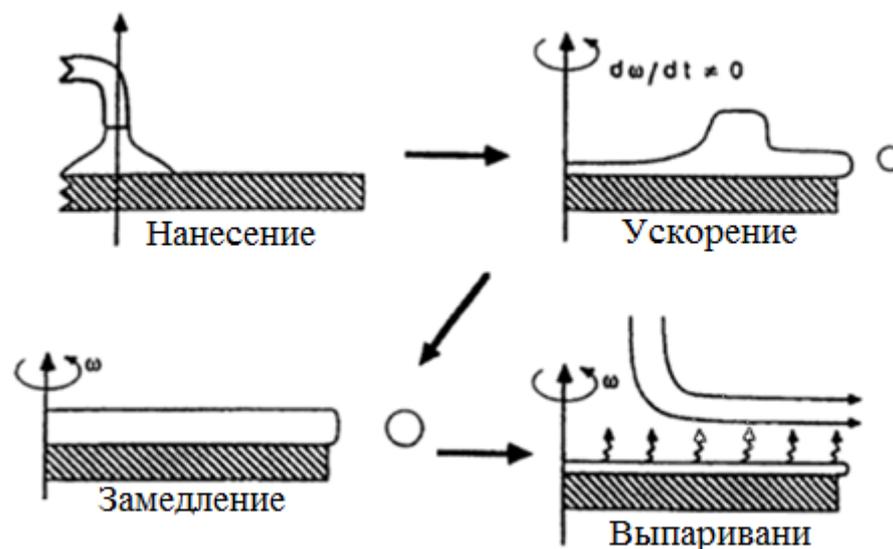


Рис. 2.5. Основные этапы процесса нанесения покрытия методом центрифугирования.

Замедление:

Третья стадия заключается во вращении подложки с постоянной скоростью, при этом силы вязкости жидкости доминируют над разжижением данной жидкости. Характерная черта данной стадии — постепенное разжижение жидкости. Разжижение жидкости обычно довольно равномерное, хотя и с растворами, содержащими летучие растворители; часто можно увидеть, как интерференционные цвета «исчезают», и это происходит все медленнее по мере уменьшения толщины покрытия. Краевые эффекты часто наблюдаются, потому что жидкость равномерно течет наружу, но должна образовывать капли на краю, которые должны быть отброшены. Таким образом, в зависимости от поверхностного натяжения, вязкости, скорости вращения и т.д. Может быть небольшая капля разницы в толщине покрытия вокруг обода готовой пластины. Математическая обработка поведения потока показывает, что если жидкость демонстрирует ньютоновскую вязкость (т.е. является линейной) и если толщина жидкости изначально однородна по пластине (хотя и довольно толстая), то профиль толщины жидкости в любой следующий момент времени также будет однородным.

Выпаривание:

По окончании этапа выделения начинается этап сушки пленки. На этом этапе центробежный поток прекращается, и дальнейшая усадка происходит из-за потери растворителя. Это приводит к образованию тонкой пленки на подложке. Четвертая стадия — это когда подложка вращается с постоянной скоростью, и испарение растворителя доминирует над утонением покрытия. При этом скорость испарения зависит от двух факторов: а) разницы парциального давления (фактически химического потенциала) каждой разновидности растворителя между свободной поверхностью жидкого слоя и основной массой газа, протекающего поблизости. Во время стадии испарения взвешенные или растворенные твердые вещества могут расти настолько концентрированными на поверхности жидкости, что образуют слой с высокой вязкостью, низкой диффузией или твердую пленку.

2.3.2. Моделирование процесса нанесения покрытия центрифугирование

Используя цилиндрические полярные координаты (r, θ, z) с началом в центре вращения, z перпендикулярно плоскости, а оси r и θ вращаются с плоскостью с угловой скоростью ω , баланс между вязкими и центробежными силами на единицу объема для ньютоновской жидкости определяется выражением:

$$-\eta \left(\frac{d^2 v}{dz^2} \right) = \rho \omega^2 \quad (2.1)$$

где η – абсолютная вязкость, ρ – плотность жидкости, v – скорость в направлении r .

Интегрируя с соответствующим Z и используя подходящее граничное условие нулевых сдвигов при свободной поверхности, т.е. $\partial v / \partial z = 0$.

при $z = h$ дает

$$V = \frac{1}{\eta} \left(-\frac{1}{2} \rho \bar{\omega}^2 r z^2 + \rho \bar{\omega}^2 r h z \right) \quad (2.2)$$

Радиальный расход q на единицу длины окружности определяется выражением

$$q = \int_0^h v(z) dz = (\rho \omega^2 r h^2) / 3\eta. \quad (2.3)$$

Далее можно получит

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -K \left(\frac{1}{r} \right) \frac{\partial (r^2 h^3)}{\partial r} \quad (2.4)$$

где $K = \rho\omega^2 / 3\eta$.

Для медленно опускающегося начального контура формы

$$h_0 = \frac{a}{(1 - \alpha^2 r_0^2)^{3/4}}, \quad (2.5)$$

уплощение из-за экспоненты отсутствует.

Для гауссовского плюс равномерного начального контура вида

$$\frac{h_0}{a} = e^{-\alpha^2 r_0^2} \quad (2.6)$$

экспоненциальный член приведет к сглаживанию с увеличением t .

Учёт испарения:

Испарение играет очень важную роль в окончательной толщине пленки.

Добавляя постоянный член испарения к скорости разбавления, имеем

$$\frac{dh}{dt} = -2kh^3 - e \quad (2.7)$$

где e = скорость испарения [$\text{мл с}^{-1} \text{ см}^{-1}$]

В точке перехода, когда скорость испарения и скорость вязкого потока становятся равными, испарение зависит от скорости вращения (ω)

$e = C\sqrt{\omega}$ (C постоянная).

Пусть конечная толщина пленки будет h_f . Затем взяв кубический корень и переставив:

$$h = (2k)^{-1/3} \left(-\frac{dh}{dt} \right)^{1/3} - h_f. \quad (2.8)$$

Постоянная потока определяется наклоном, а конечная толщина пленки определяется точкой пересечения.

Высота жидкости h может быть разделена на высоту твердого вещества S и высоту растворителя L , т.е. $h = S + L$

Из уравнения непрерывности можно получить

$$\frac{dS}{dt} = -C(t) \frac{2\omega^2 h^3}{3\vartheta}, \quad (2.9)$$

где ϑ – кинетическая вязкость ($= \eta / \rho$). С учетом скорости испарения жидкости ϕ изменение высоты жидкости можно выразить как

$$\frac{dL}{dt} = -[1 - C(t)] \frac{2\omega^2 h^3}{3\vartheta} - \phi. \quad (2.10)$$

Вязкость этих растворов является степенной функцией концентрации, которую можно записать как

$$\vartheta = \vartheta_L + \vartheta_S C^\gamma(t) \quad (2.11)$$

где ϑ_L и ϑ_S – вязкости растворителя и твердого вещества соответственно, а $\gamma = 2,5$. Конечную высоту пленки можно упростить до вида $h \propto \omega^{-2/3}$.

В простейшей модели центрифугирования, в которой не учитывается влияние напряжения сдвига, т.е. в условиях отсутствия проскальзывания, конечная толщина пленки $h(t)$ по истечении времени t связана с начальной толщиной пленки h_0 уравнением

$$h(t) = \frac{h_0}{(1+4kh_0^2t)^{1/2}}. \quad (2.12)$$

В безразмерном виде имеем $H = \tau^{-1/2}$

где $H = h(t) / h_0$ – безразмерная толщина пленки, а $\tau = (2\rho\omega^2 h_0^2 / 3\mu)t$ безразмерное время.

Используя подходящее граничное условие для учета напряжения сдвига, создаваемого внешним потоком воздуха, и степенным законом поведения неньютоновской жидкости, объемный расход на единицу окружности определяется выражением

$$q = \int_0^h v_r dz = \frac{n}{2n+1} \left(\frac{\rho\omega^2 r}{k} \right)^{1/n} h^{\frac{2n+1}{n}} \quad (2.13)$$

Используя уравнение непрерывности и после некоторого упрощения, получаем решение $h(t)$ в виде

$$\left(\beta + \frac{1}{H} \right) / (\beta + 1) = \exp \left[\frac{1}{\beta} \left(\frac{1}{H} - \frac{\tau}{\beta} - 1 \right) \right]. \quad (2.14)$$

Аналогично в безразмерном виде имеем $H = \tau^{-1}$.

Сделан вывод, что напряжение сдвига на воздухе увеличивает скорость утонения до степени $H \sim \tau^{-1}$ для малых H , а не $H \sim \tau^{-1/2}$ как ожидалось ранее, т.е. без учета влияния напряжения сдвига.

2.4. Измерение вольтамперных характеристик

В данной работе основным методом измерения являлся метод вольтамперных характеристик (ВАХ). Этот метод является оптимальным для

измерения таких свойств проводимости, как подвижность и концентрация носителей заряда, и величина потенциального барьера на границе металл / полимер.

Для всех экспериментов с измерением вольтамперных характеристик использовался стандартный метод, который заключается в измерении силы тока (падения напряжения на эталонном сопротивлении) в зависимости от подаваемого напряжения к образцу. Также выбор данного метода обусловлен высокой вероятностью электронного переключения полимерных пленочных образцов из диэлектрического в высокопроводящее состояние. Такое электронное переключение сопровождается возникновением на вольт-амперных характеристиках участков с отрицательным дифференциальным сопротивлением из-за перераспределения падения напряжения в измерительной цепи и сопротивлении образца. Если не предпринимать дополнительных мер такой процесс может вызвать неконтролируемый рост тока и тепловой пробой образца из-за выделения Джоулева тепла. Для того, чтобы избежать такой сценарий, работу источника стабилизированного напряжения обычно переводят в режим генератора тока путем введения в его цепь дополнительного балластного сопротивления величиной сопоставимой с сопротивлением исходного полимерного образца. На рис. 2.6 представлена схема измерения вольтамперных характеристик образцов, которые проводились в автоматизированном режиме. Величина эталонного сопротивления составляла 12 кОм.

Прибор GD Instek – PSM 6003 использовался в качестве источника стабилизированного напряжения, который можно при необходимости переключать в режим генератора. Для измерения падения напряжения в цепи применяли вольтметр Agilent 33401.

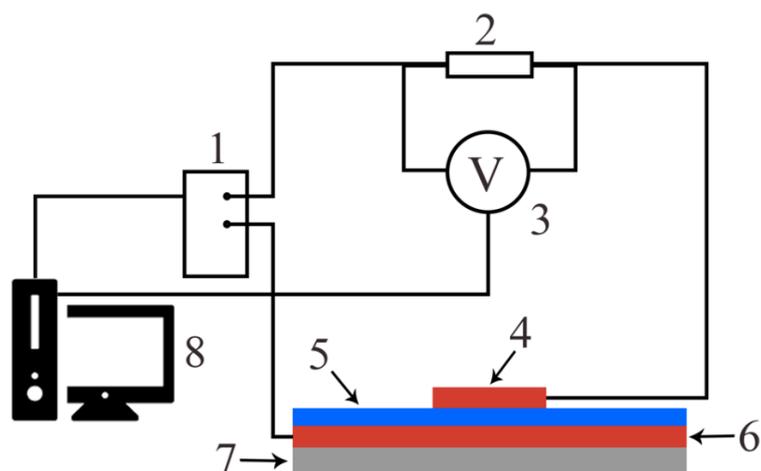


Рис. 2.6. Схема для измерения вольтамперных характеристик: 1 – источник напряжения (GW INSTЕК– PSM 6003); 2 – эталонное сопротивление (100 кОм); 3 – вольтметр (Agilent 34401A); 4 – верхний металлический электрод; 5 – полимерная плёнка; 6 – нижний металлический электрод; 7 – стеклянная подложка; 8 – компьютер

2.5. Метод оценки параметров носителей заряда и высоты потенциального барьера на контакте металл/полимер

Ранее в большом количестве работ, как отечественных, так и зарубежных было установлено, что чаще всего перенос заряда в структуре металл(полупроводник)/полимер/металл хорошо описывается в рамках инжекционной модели токов, ограниченных объемным зарядом [105].

. В связи с этим уместно рассмотреть указанную модель. Для конкретики выбран структура полупроводник/полимер/металл. В качестве полупроводника в этом примере использован окись олова допированная индием (Indium Tin Oxide - ITO).

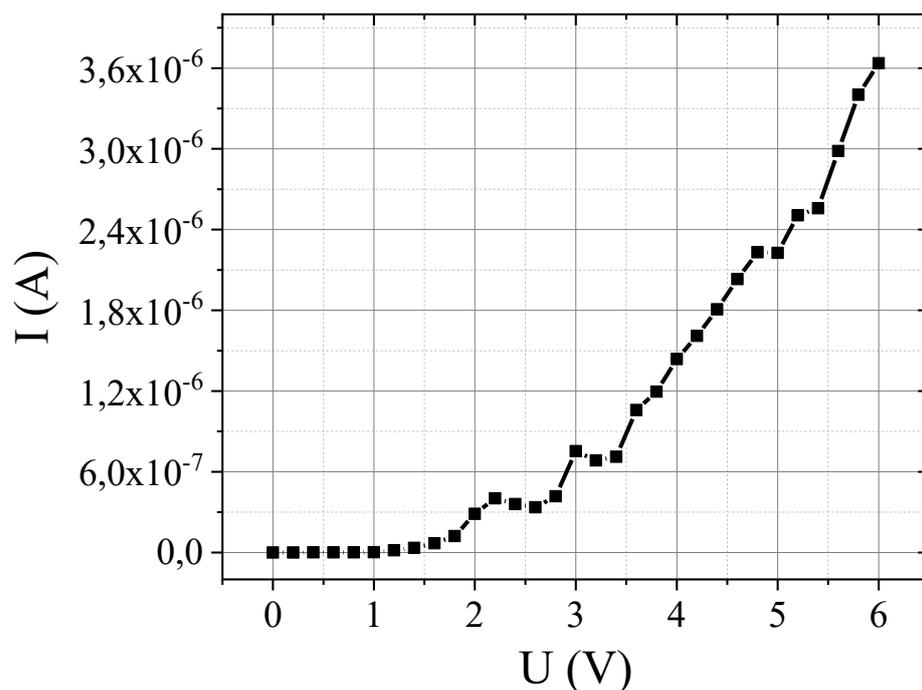


Рис. 2.7. Вольт-амперные характеристики образца со структурой ИТО/полимер/полимер/Cu

Ток, протекающий через такую структуру можно описать законом Ома:

$$J = en_0\mu \frac{U}{L} \quad (2.15)$$

где e – заряд электрона, n_0 – равновесная концентрация свободных зарядов, μ – подвижность электронов, L – толщина полимерной пленки.

Увеличение приложенного напряжения приводит к тому, что ток начинает возрастать не по линейному закону, а по сверхлинейному. В идеальном случае моноэнергетических ловушек по квадратичному:

$$J = \theta \varepsilon \varepsilon_0 \mu \frac{U^2}{L^3} \quad (2.16)$$

где ε – относительная диэлектрическая проницаемость, ε_0 – диэлектрическая проницаемость, а θ – постоянная, учитывающая степень заполнения ловушек. Экспериментально θ можно оценить, как отношение минимального и максимального значений токов на участке вольтамперной характеристики, соответствующем предельному заполнению ловушек. Обычно этот участок следует за квадратичным и выглядит, как практически вертикальный скачок тока на ВАХ.

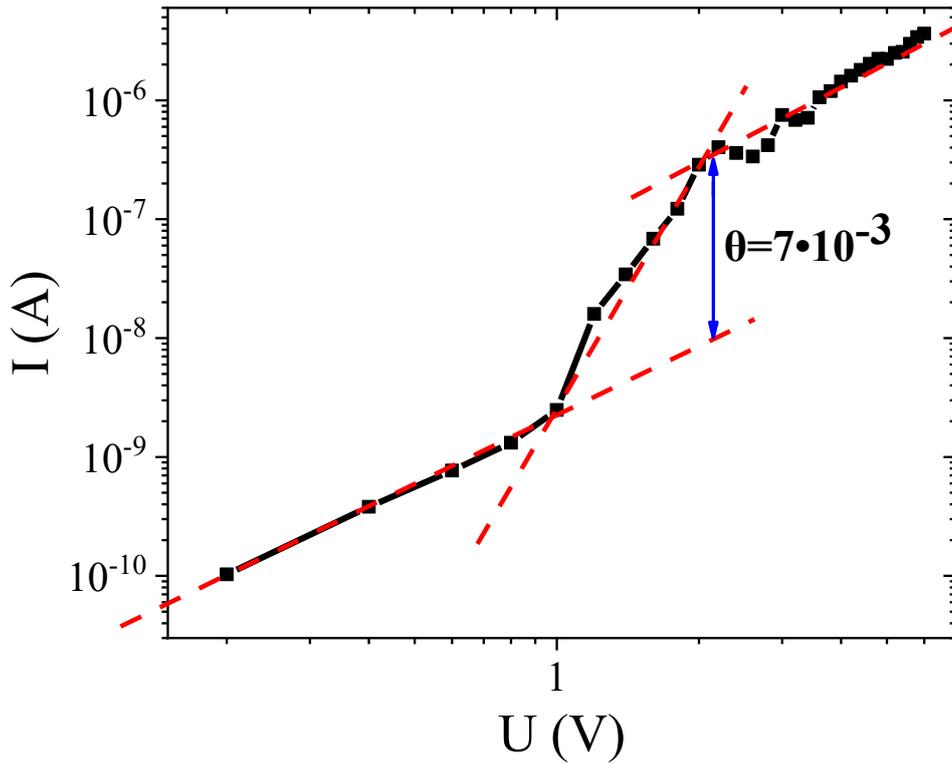


Рис. 2.8. Вольт-амперные характеристики образца со структурой ИТО/полимер/полимер/Cu представленные на рис. 2.7 и перестроенные в логарифмических координатах. Штриховыми линиями показаны области ВАХ с разным наклоном относительно оси напряжений. Тангенс угла наклона характеризует показатель степени напряжения в зависимости тока от приложенного напряжения.

Наиболее распространенное объяснение такого скачка тока в области ПЗЛ связывают с пересечением квазиуровня Ферми с локализованной в запрещенной зоне материала областью ловушечных состояний. Рост концентрации носителей заряда на этих ловушках и приводит к существенному росту тока (рис. 2.8), который описывается следующим выражением:

$$J = \varepsilon \varepsilon_0 \mu \frac{U^2}{L^3} \quad (2.17)$$

Используя выражения, представленные формулами (2.16) и (2.17) можно легко получить значения для концентрации собственных носителей заряда (2.18):

$$n_0 = \frac{\theta \varepsilon \varepsilon_0 U_1}{e L^2}, \quad (2.18)$$

и минимальной подвижности носителей заряда:

$$\mu = \frac{J L^3}{\theta \varepsilon \varepsilon_0 U_1^2}, \quad (2.19)$$

где U_1 – соответствует напряжению, при котором происходит переход от линейного участка ВАХ к сверхлинейному, в идеале квадратичному.

Таким образом, соотношения (2.18) и (2.19) позволяют оценить параметры носителей заряда. Для случая, представленного на рис. 2.8 концентрация носителей заряда составляет $n_0 \sim 7,9 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$, а подвижность $\mu \sim 8,1 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$.

Наличие измеренной вольт-амперной характеристики позволяет оценить и высоту потенциального барьера в предположении, что преодоление этого потенциального барьера носителями заряда может описываться теорией Шоттки. При таком справедливом допущении высоту потенциального барьера на контакте металл/полимер ϕ_{b0} можно вывести, следуя известной формуле [106]:

$$\phi_{b0} = \frac{kT^3}{q_n} \ln \left(\frac{AA^*T^2}{I_S} \right) \quad (2.20)$$

где T – температура, k – постоянная Больцмана, q – заряд электрона, A – площадь контакта, A^* – постоянная Ричардсона, I_S – ток насыщения.

Для того, чтобы получить необходимые экспериментальные параметры необходимо перестроить ВАХ в полупрологрифмических координатах. В этом случае точка пересечения касательной к области насыщения ВАХ с осью токов даст параметр I_S – ток насыщения. (рис. 2.9).

Для рассматриваемого примера ϕ_0 составило около 0,39 эВ.

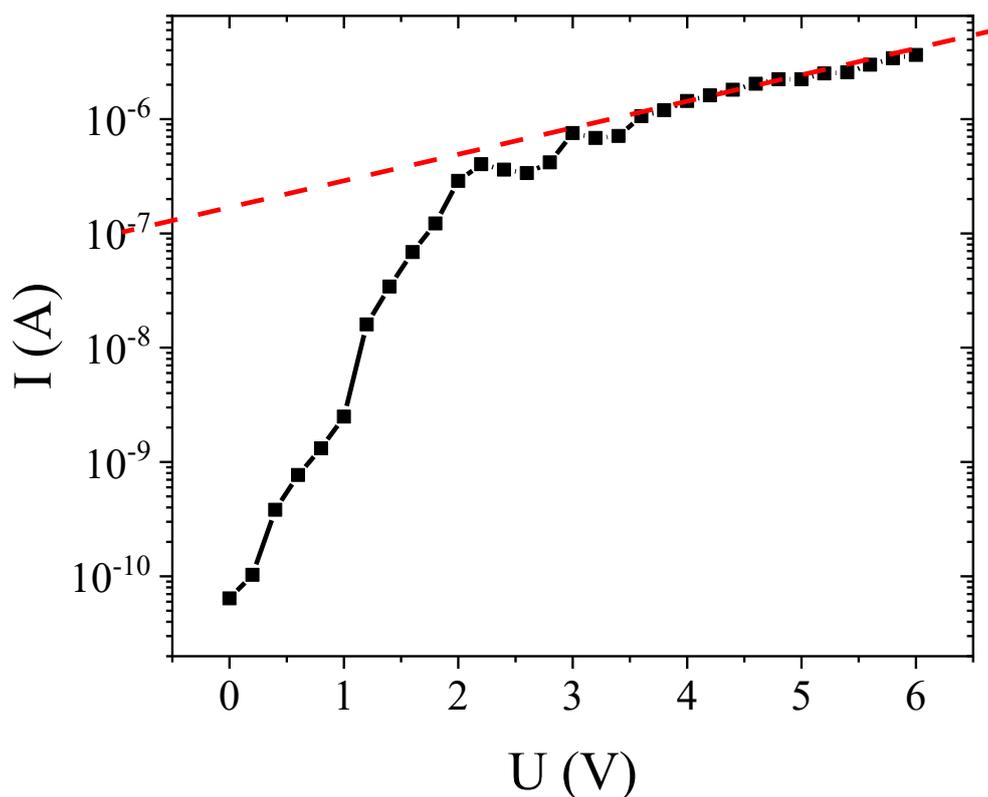


Рис. 2.9. Вольт-амперные характеристики образца со структурой ИТО/полимер/полимер/Cu, представленные на рис. 2.8, в полулогарифмических координатах. Штриховая линия представляет собой линейную аппроксимацию области насыщения. Ее точка пересечения с осью токов позволяет определить I_s – ток насыщения при «нулевом напряжении» (см. формулу 2.20).

2.6. Метод измерения электролюминесценции

Для осуществления процесса электролюминесценции (ЭЛ) в полимерной пленке необходимо создать условия для инжекции дырок с одного электрода и инжекции электронов с другого. Это связано с физикой процесса, которая предполагает излучательную рекомбинацию электрона и дырки в объеме материала. Очевидно, что для этого необходимо создать соответствующие условия. Один из вариантов экспериментальной структуры, предназначенной для реализации ЭЛ, представлен на рис. 2.10 вместе с блок-схемой проведения измерений. В качестве источника дырок обычно используют полупроводник p-типа, а в качестве источника электронов – металл с малой работой выхода электронов. Для удобства наблюдения ЭЛ выбирают полупроводник с

относительно большой шириной запрещенной зоны, прозрачный для видимого диапазона излучения, например, смесь окислов олова и индия. Эта смесь широко применяется не только в научных исследованиях, но и в промышленной технологии и обозначается во всем мире аббревиатурой “ITO”.

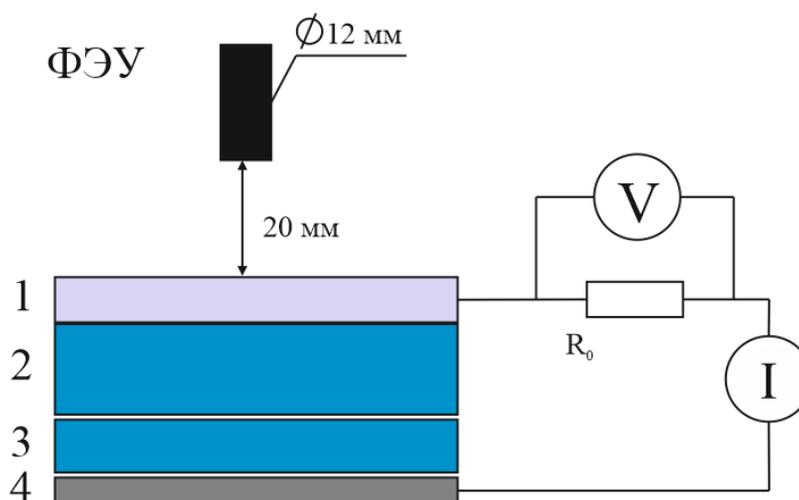


Рис. 2.10. Структура образцов и схема измерения интенсивности электролюминесценции: 1 – слой ITO, 2 – первый слой ПДФ, 3– второй слой ПДФ, 4 – электрод (Al), I – источник тока, V – вольтметр, ФЭУ – фотоэлектронный умножитель PCU-100.

Важный вопрос в изготовлении образцов это подготовка полимерных пленок. Так как в экспериментах были использованы многослойные полимерные пленки, то важно было, чтобы суммарная толщина пленок не изменялась. Этого было сложно добиться так как пленки изготавливались из растворов, в которых был использован один и тот же растворитель. В связи с этим, дополнительно часть экспериментальных результатов была перепроверена на многослойных полимерных образцах, состоящих из химически разных полимеров. В частности, был использован полиметилметакрилат.

2.7. Зондовые технологии контроля морфологии и структуры образцов

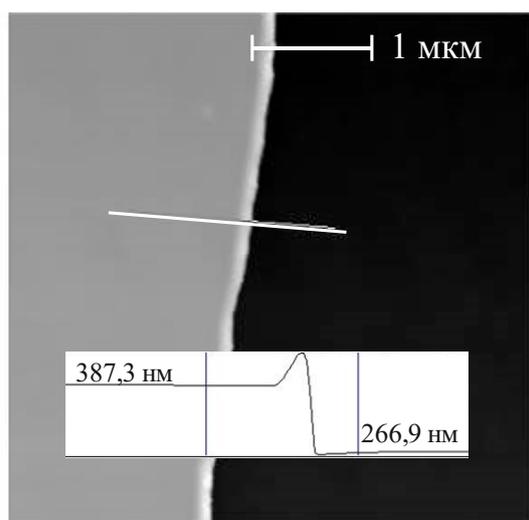
2.7.1. Исследования с помощью зондового Атомно-силового микроскопа

В работе был задействован зондовый сканирующий микроскоп СММ-2000-15Е, в котором были использованы треугольные кантилеверы марки MSCT-AUHV с радиусом кривизны острия 30-60 нм и жесткостью 0.01 Н/м. Проведение измерений было построено таким образом, чтобы исключить влияние геометрических параметров кантилевера.

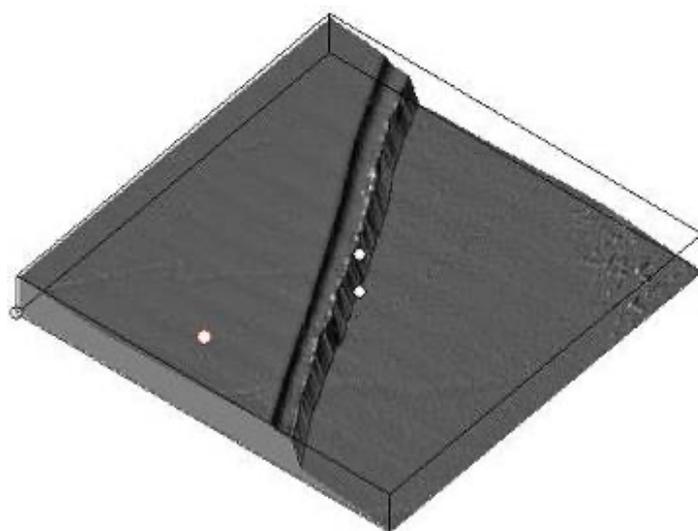
При обработке полученных изображений учитывались как приборная, так и случайная погрешности измерений. Средняя шероховатость оценивалась не менее, чем по 10 точкам.

Проведение атомно-силовых исследований позволило оценить такие параметры поверхности объектов исследования, как наибольшую и наименьшую высоты рельефа, максимальную шероховатость и другие.

Измерение толщины полимерных пленок и металлических пленок-электродов проводилось путем удаления части пленки специальным резакон, твердость которого должна была быть меньше твердости подложки. Затем нужный участок образца сканировался, получали АСМ-изображение. На изображении в области края пленки оценивали высоту ступеньки по стандартной процедуре прибора. Пример такой процедуры показан на рисунке 2.11.



а)



б)

Рис. 2.11. а) АСМ-изображение края скола полимерной пленки с профилем сечения поверхности (вставка), профиль измерен вдоль линии, показанной на рисунке, б) трехмерное изображение того же края скола полимерной пленки.

2.8. Анализ ошибок измерений

2.8.1. Прямые измерения

Допустим, в одинаковых условиях было проведено n количество измерений, где x_i – результат i -го измерения. Для оптимального потенциального значения измеряемой величины, как правило, используется её среднее арифметическое:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (2.21)$$

Среднеквадратичная ошибка отдельных измерений представляет собой следующее уравнение:

$$S_{x_i} = \sqrt{\frac{\sum (\bar{x} - x_i)^2}{n-1}} \quad (2.22)$$

Экспериментально выявлено, что случайность погрешности измерений распределяется согласно закону Гаусса (т.е. нормальному закону распределения).

Таким образом, при непрерывном ряде значений погрешности измерений, описание случайных погрешностей выражается с помощью гауссовского распределения (нормального закона распределения) ошибок:

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\bar{x}-x)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (2.23)$$

где $f(x)$ – плотность вероятностей случайной величины x , σ – среднее квадратичное отклонение, σ^2 – дисперсия.

Оценки, полученные в результате закона распределения являются случайными величинами, которые следует принимать как приближённые. С помощью метода доверительных интервалов можно определить точность расчётов в теории ошибок.

Так как среднее значение \bar{x} представляет собой случайную величину, необходимо ввести среднеквадратичное отклонение (ошибку) среднего арифметического \bar{x} . Согласно теории ошибок:

$$S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum (\bar{x} - x_i)^2}{n(n-1)}} = \frac{S_{x_i}}{\sqrt{n}} \quad (2.24)$$

При $n \rightarrow \infty$ (большом значении n): $S_{\bar{x}} \rightarrow \sigma_{cp}$, $\sigma_{cp} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$. Следовательно, среднеквадратичная ошибка отдельного измерения больше среднеквадратичного значения ошибки измеряемой величины в \sqrt{n} .

Если n соответствует достаточно большому значению, доверительный интервал равен вероятности $\alpha = 0,68$. Значит, 68% результатов измерений будут находиться в интервале $[\bar{x} - \sigma_{cp}, \bar{x} + \sigma_{cp}]$. Значение доверительной вероятности для интервала $\bar{x} \pm 2\sigma_{cp}$ составляет $\alpha = 0,95$. При условии, что величина интервала равна $\bar{x} \pm 3\sigma_{cp}$, то $\alpha = 0,997$ и 0,3% от всех измерений будут иметь погрешность $> 3\sigma_{cp}$.

Если измерение x_i выполняется прибором один раз и точность его известна и определена средней квадратичной ошибкой его отсчета σ_i , то в качестве дисперсии принимается значение данной ошибки.

Если точность прибора указана в паспорте как «максимальная ошибка» h , а не средняя квадратичная, то однозначно величину σ_i определить не получится. Тогда, как правило, величина h будет соответствовать интервалу 3σ , это значит, $\sigma_i = h / 3$.

2.8.2. Косвенные измерения

Допустим $U=f(x)$ и положим U – функция одной переменной. Очевидно, что $\bar{U} \pm dU = f(\bar{x} \pm dx)$, по теореме Тейлора: $f(\bar{x} \pm dx) = f(\bar{x}) \pm f'(\bar{x})dx \pm \frac{f''(\bar{x})}{2!}(dx)^2$. Поскольку значение Δx мало ($\Delta x \ll \bar{x}$), то членами второго и более порядков можно пренебречь. Тогда окончательное уравнение будет представлено в виде $\Delta U = dU = f'(\bar{x})\Delta x$.

В случае косвенных измерений для расчета функции многих переменных $U = f(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n)$ случайной ошибки ΔU используется формула:

$$\Delta U = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f(\bar{x})}{\partial x_i}\right)^2 \Delta x_i^2}, \quad (2.25)$$

где погрешности всех переменных были суммированы.

Относительная погрешность величины U вычисляется по формуле:

$$\varepsilon_U = \frac{\Delta U}{\bar{U}} = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{f} \frac{\partial f}{\partial x_i} \Delta x_i \right)^2}, \quad (2.26)$$

Так как $\frac{1}{f} \frac{\partial f}{\partial x_i} = \frac{\partial \ln f}{\partial x_i}$, относительная погрешность будет равна:

$$\frac{\Delta U}{\bar{U}} = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial \ln f}{\partial x_i} \Delta x_i \right)^2} \quad (2.27)$$

Если погрешность прибора не является предельно точной, то случайные ошибки можно не принимать в расчёт. Один отсчёт является достаточным условием для получения результата. Таким образом, класс точности прибора определяет максимальную ошибку результата.

При $U=f(x_1, x_2, \dots, x_n)$, можно получить:

$$\Delta U = \sum_{i=1}^n \left| \frac{df}{dx_i} \Delta x_i \right|, \quad (2.28)$$

где Δx_i и ΔU являются не среднеквадратичными ошибками, а абсолютными погрешностями соответствующих величин.

Важно обратить внимание, приборная погрешность при определении погрешности измерения толщины полимерных пленок и металлических электродов методом АСМ, составляла 0.3 нм. В данном случае, при относительно больших толщинах, более 40 нм, погрешность определялась с помощью метода вычисления случайной ошибки и достигала 15% при измерениях сверхмалых толщин порядка 2 нм.

В ходе измерений вольтамперных характеристик была учтена и минимальная чувствительность прибора в области начала ВАХ, и контактная разность потенциалов. Для устранения данной разности потенциалов в случае симметричных образцов использовался метод смены полярности, либо эти вводные были учтены в процессе расчётов.

Глава 3. ТРАНСПОРТ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ДВУХСЛОЙНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЁНКАХ

3.1. Изучение влияния условий подготовки полимерных пленок на их физико-химические свойства

Во многих работах, в которых в качестве объектов исследования были пленки полидифенилфталида, процедура подготовки образцов включала в себя несколько стадий. Изготовление металлических электродов термодиффузионным осаждением в вакууме, нанесение полимерной пленки из раствора в циклогексаноне и осаждение второго металлического электрода. На второй стадии изготовления образца полимерная пленка подвергалась нагреву в течение продолжительного времени при температуре 150-200 °С. Это делалось с целью удаления остатков растворителя из полимерной пленки. Причем чаще всего это происходило на воздухе в атмосфере, содержащей кислород. Оправданием служили известная хемостойкость молекул полимеров класса полиарилефталидов. В тоже время известно большое количество экспериментальных работ, которые показали, что наличие кислорода в полимерных пленках может существенно влиять на их электронные транспортные свойства. В связи с этим в настоящем разделе была выделена одна стадия подготовки полимерных пленок, а именно стадия удаления растворителя путем нагрева при температуре 150 °С. Нагрев проводили двумя способами: в условиях открытой атмосферы и в вакууме. После чего проводили сравнительные эксперименты по выявлению признаков влияния такого различия в подготовке пленок.

Прежде всего были измерены вольт-амперные характеристики пленочных образцов структуры Cu/ПДФ/Cu. На рисунке 3.1. представлены типичные ВАХ, полученные для образцов, подготовленных на открытом воздухе и в вакууме. Сопоставление уровня проводимости показывает, что при отжиге на воздухе проводимость образцов получается значительно выше, чем при отжиге в вакууме. Можно отметить еще один интересный факт. Это значительно меньшая асимметрия ветвей ВАХ при смене направления протекания тока для образцов,

обработанных в вакууме, по сравнению с теми, которые прошли обработку на воздухе. Такое различие можно объяснить более высоким потенциальным барьером с одной стороны полимерной пленки из-за возможности возникновения слоя Cu_2O на верхней границе раздела полимер/медь. Так как при температурах выдержки образца ($150\text{ }^\circ\text{C}$) вероятность окисления медной пленки довольно высокая [22].

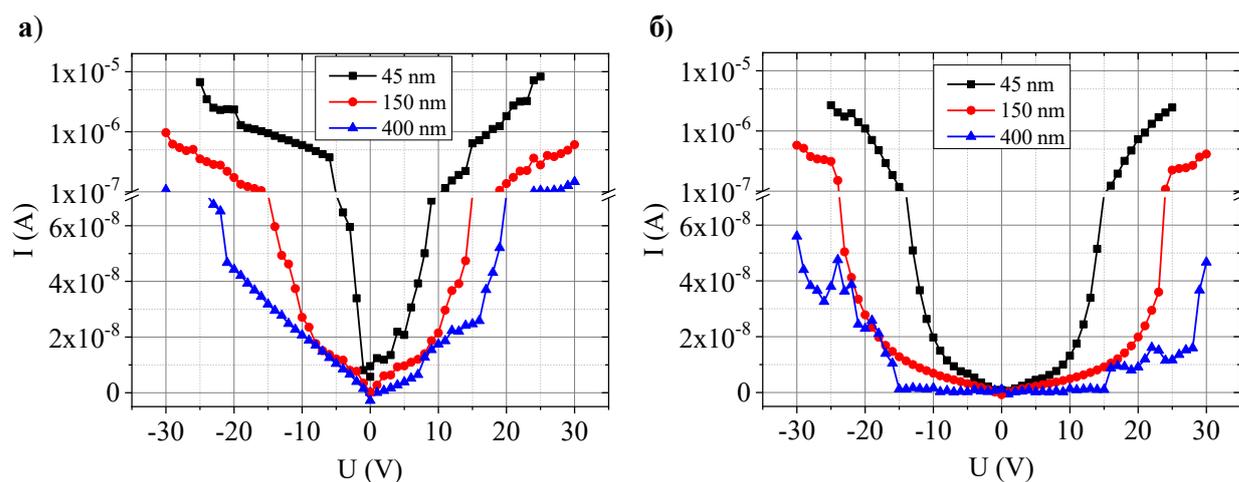


Рис. 3.1. Типичные вольт-амперные характеристики тонких полимерных плёнок ПДФ, а – отожжённые на воздухе и б – отожжённые в вакууме. На вставках представлены толщины плёнок.

Разумное объяснение разницы в проводимости образцов полученных разными способами за счет формирования дополнительного потенциального барьера из-за окисления медного электрода на границе раздела медь/полимер могло бы быть достаточным. Однако существуют другие признаки того, что состояние полимерных пленок так же отличаются при разных способах их подготовки. В частности, обращает на себя внимание влияние толщины полимерных пленок на электрофизические свойства структуры металл/полимер/металл (рис. 3.1).

Так как ранее неоднократно отмечалось, что в структуре металл/полимер/металл транспорт носителей заряда определяется инжекцией ограниченной полем объемного заряда, то можно было бы наблюдать в соответствии с (2.16) зависимость вида $1/L^3$, где L – толщина полимерной пленки. На рисунке 3.2. построена соответствующая зависимость $I = f(L^{-3})$, где I это протекающий через образец ток. Можно видеть, что полученные

экспериментальные зависимости можно уверенно аппроксимировать прямыми линиями. Хотя надо отметить, что для уверенного анализа необходимо получить дополнительные точки на графике. Для того, чтобы анализ проводился для инжекционной части ВАХ приложенное к образцам напряжение выбиралось в нелинейной области характеристики. То есть там, где концентрация инжектированных носителей значительно превышала концентрацию собственных носителей заряда.

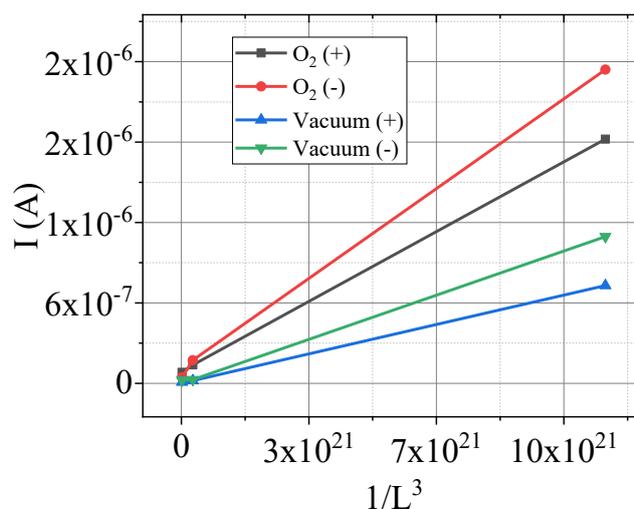


Рис. 3.2. Зависимость тока, протекающего в структуре Cu/ПДФ/Cu от обратной в кубе толщины полимерной плёнки. Измерения проводились при разном направлении протекания тока, соответствующем разности потенциалов ± 20 В. На вставке дано обозначение кривых. « O_2 » соответствует отжигу на воздухе, «Vacuum» – в вакууме, знак \pm соответствует направлению протекания тока.

Одна из альтернативных гипотез объяснения влияния условий обработки полимерных пленок на их электронные свойства связана с возможностью специфического взаимодействия молекул растворителя с полимерной матрицей, которое может зависеть от температуры отжига. В связи с этим были проведены дополнительные эксперименты.

Для того чтобы убедиться в том, что разность в величине проводимости образцов в зависимости от отжига в атмосфере или в вакууме не связана с растворителем полимера, обсуждаемый эксперимент был независимо выполнен с использованием в качестве растворителя хлористого метилена, вместо

циклогексанона. Из полученных результатов (рис. 3.3) видно, что, во-первых, образцы с уменьшением толщины плёнки проводимость увеличивается и во-вторых образцы с сушкой в атмосфере имеют выше проводимости по сравнению с образцами с сушкой в вакууме.

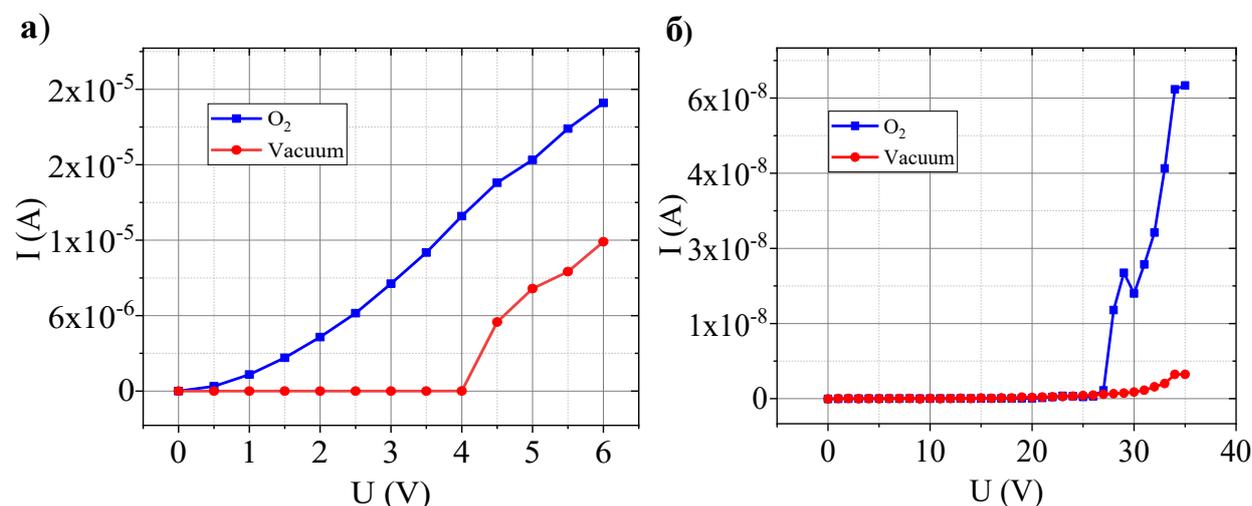


Рис. 3.3. Типичные вольт-амперные характеристики тонких полимерных плёнок, отожжённые на воздухе и в вакууме; пленки изготовлены из а – 1,25%; б – 5% раствора ПДФ. (растворитель метилен хлористый CH_2Cl_2) Толщина плёнки ~ а) 50 нм, б) 400 нм

На рисунке 3.4. представлены результаты анализа полученных вольт-амперных характеристик (рис. 3.1) в рамках модели инжекционного тока с использованием формул (2.16) – (2.18), а так же указанных в главе 2, разделе 2.5. методов преобразования графического представления ВАХ.

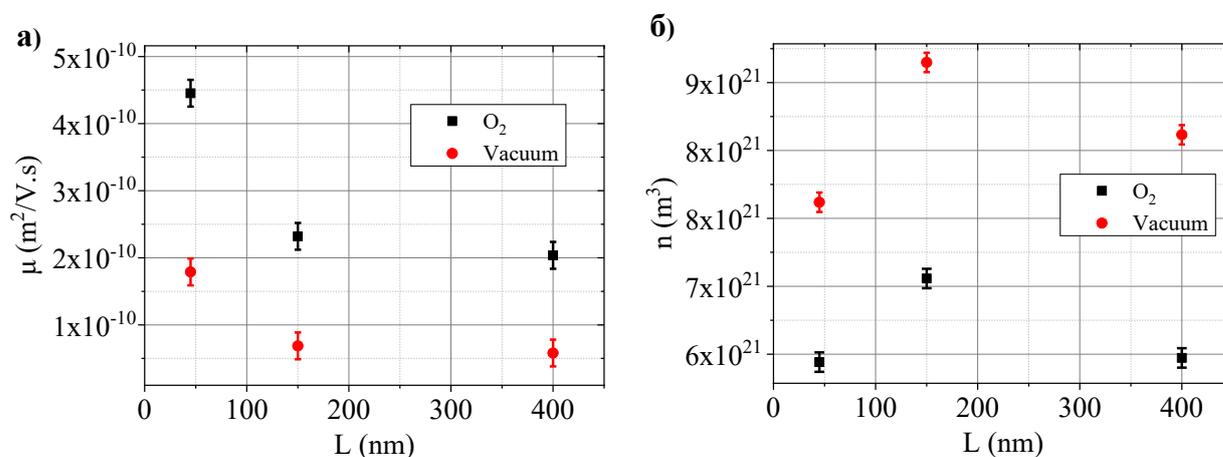


Рис. 3.4. а) Зависимость подвижности носителей заряда в структуре медь/полимер/медь в условиях разного отжига полимерной пленки. На вставке указаны использованные на рисунке

обозначения. б) Зависимость концентрации носителей заряда от толщины полимерной пленке в той же структуре при разных условиях отжига полимерной пленки. На вставке указаны использованные на рисунке обозначения.

Анализ результатов проведенных оценок (рис. 3.4) показывает, что отжиг полимерных пленок на воздухе приводит к увеличенным значениям подвижности носителей заряда по сравнению с аналогичным параметром для пленок, отожженных в вакууме. Причем, это различие достигает практически одного порядка. Также подвижность сильно зависит от толщины полимерных пленок. В тоже время концентрация собственных носителей заряда отличается приблизительно в 1,4 раза и не столь существенно зависит от толщины. Необходимо помнить, что в этом случае мы анализируем разные по своей природе носители заряда. В случае оценок подвижности это инжектированные носители, а в случае концентрации это - собственные носители заряда.

Следовательно, можно заключить, что увеличение толщины пленки приводит к уменьшению подвижности. Что возможно связано с большим количеством структурных дефектов в аморфной пленке большей толщины и большим влиянием, связанного с этим, рассеянием носителей заряда. Также необходимо помнить, что при изготовлении пленок из растворов полимеров надмолекулярная структура также будет сильно зависеть от толщины пленок [107]. Кроме того, ранее в работе [108] было установлено влияние надмолекулярной структуры полимерных пленок на их электрофизические свойства.

Очевидно, что сделанное выше предположение о роли потенциального барьера на границе раздела Cu/ПДФ требует внимательного изучения этого вопроса. В связи с этим, полученные в настоящей работе вольт-амперные характеристики были проанализированы в рамках модели Шоттки [109]. На основе известного уравнения Дэшмана-Ричардсона было получено известное выражение (2.20) для оценки высоты потенциального барьера, которое позволило получить соответствующие оценки высоты потенциального барьера на границе раздела металл/полимер.

На рисунке 3.5. представлены ВАХ в полулогарифмических координатах. На этом рисунке показано, как был определен нужный для расчетов параметр I_S – ток насыщения.

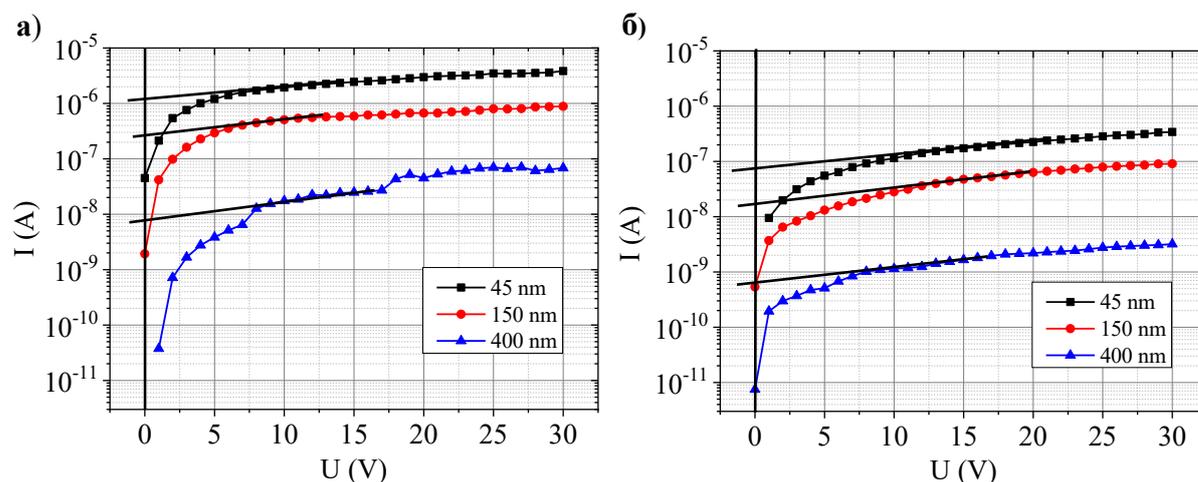


Рис. 3.5. Вольт-амперные характеристики тонких полимерных плёнок ПДФ (рис. 3.1), отожжённые а – на воздухе и б – в вакууме, представленные в полулогарифмических координатах. Прямыми линиями показаны линейные аппроксимации для областей насыщения токов и их пересечения с осью токов, которые соответствуют токам при «нулевом напряжении» - I_S .

Результаты проведенных оценок представлены на рисунке 3.6. Полученные зависимости высот потенциальных барьеров от толщины пленок имеют одинаковые тенденции – увеличиваются с толщиной. Однако по абсолютному значению высота потенциального барьера для пленок отожжённых в вакууме независимо от направления тока заметно выше.

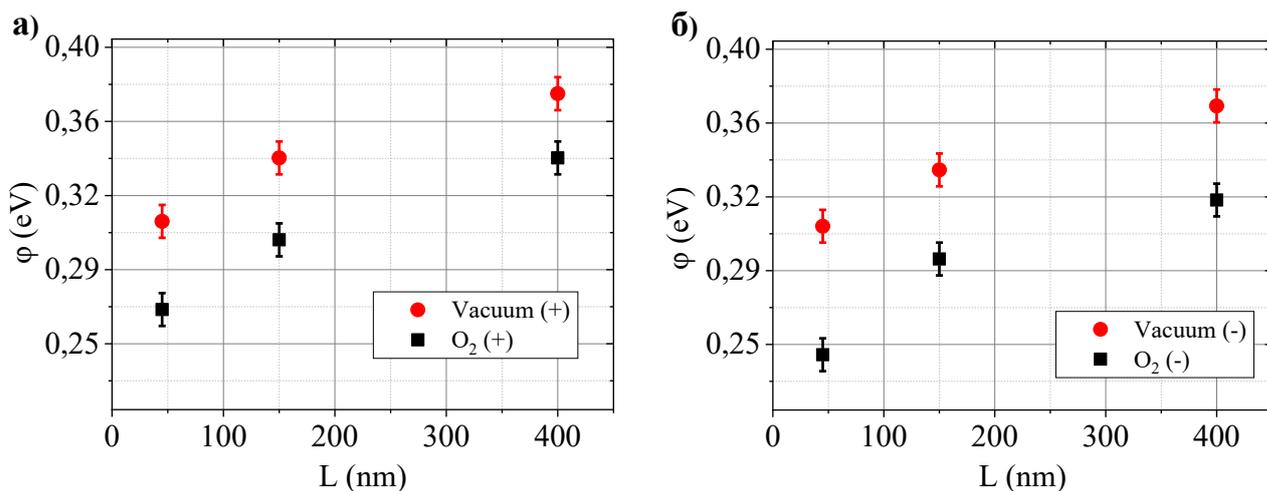


Рис. 3.6. Зависимость высот потенциальных барьеров структур Cu/ПДФ/Cu от толщины полимерной пленки отожжённые на воздухе и в вакууме; а) при прямом напряжении и б) при обратном напряжении. На вставке показаны обозначения соответствующих результатов измерений.

Естественно, возникает вопрос: могут ли разные условия подготовки полимерных пленок привести к изменению электронных физических эффектов, которые ранее наблюдались в таких объектах. Наиболее значимым, по нашему мнению, является эффект электронного переключения проводимости [110]. В связи с этим, были проведены соответствующие эксперименты. Известно, что для реализации электронного переключения в тонких пленках ПДФ необходимо достичь определенного критического значения разницы потенциалов, при котором можно наблюдать два типа электронного переключения – бистабильное и моностабильное. Они отличаются тем, что в одном случае возникшая высокая проводимость сохраняется и при отключении внешнего источника ЭДС (эффект, используемый в приборах энергонезависимой памяти). Во втором случае, эффект по электрическому напряжению обратимый, так как высокая проводимость сохраняется только при наличии разности потенциалов на пленочном образце. На рисунках 3.7. и 3.8. представлены соответствующие зависимости. Отметим, что во всех полученных образцах удалось реализовать эффект переключения. Эффект переключения возникал при напряжениях, превышающих те, которые представлены на рис.3.1. Установлено, что отжиг в вакууме независимо от

толщины пленки всегда приводил к увеличению порогового значения напряжения, при котором происходило электронное переключение. В данном случае мы имели дело с моностабильным переключением. Проводимость гетероструктуры металл/полимер/металл восстанавливалась после уменьшения приложенного напряжения.

Полученные результаты чрезвычайно важны, так как фактически демонстрируют возможность управления параметрами полезных эффектов путем вариации технологических условий подготовки многослойных электронных изделий.

Этот вывод в полной мере можно отнести и к установленной толщиной зависимости, из которой следует, что при увеличении толщины полимерной плёнки ПДФ происходит рост порогового напряжения, при котором происходит переключение проводимости (рис. 3.7 и 3.8).

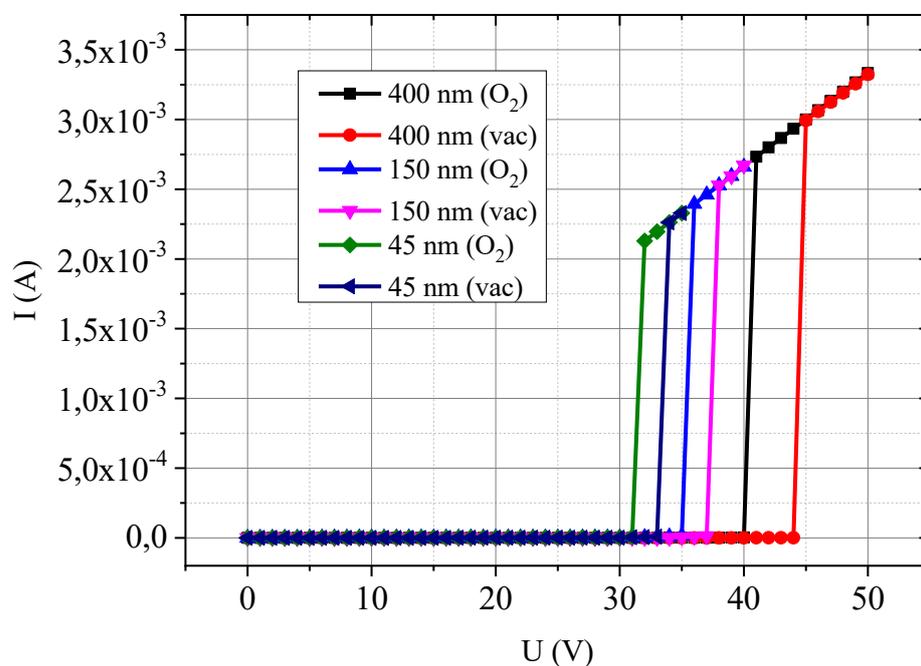


Рис. 3.7. Вольт-амперные характеристики тонких полимерных плёнок ПДФ, отожжённые на воздухе и в вакууме с электронным переключением

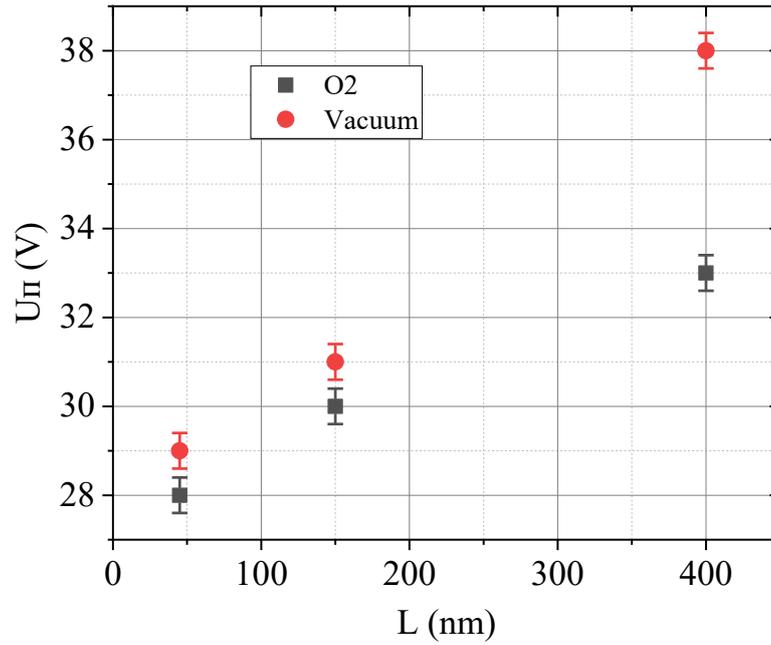


Рис. 3.8. Зависимость порога электронного переключения от толщины полимерной пленки отожжённые на воздухе и в вакууме

Для анализа ВАХ также применен дифференциальный подход. Дифференциальный метод анализа заключается в определении безразмерного параметра $\alpha(U)$, который соответствует изменению степени в зависимости $I(U) \sim U^n$:

$$\alpha(U) = \frac{d(\lg I)}{d(\lg U)} \quad (3.1)$$

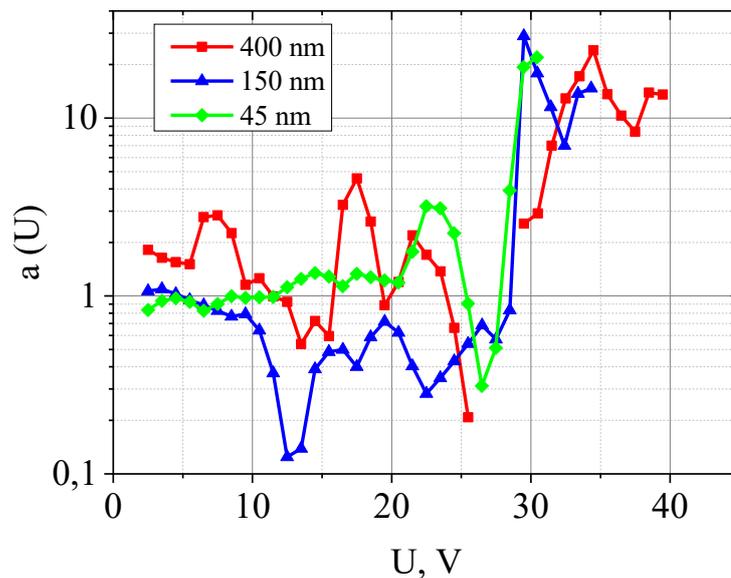


Рис. 3.9. Зависимости дифференциального параметра $a(U)$ структуры МДМ, полимерный слой которой отожжен в условиях предварительного вакуума.

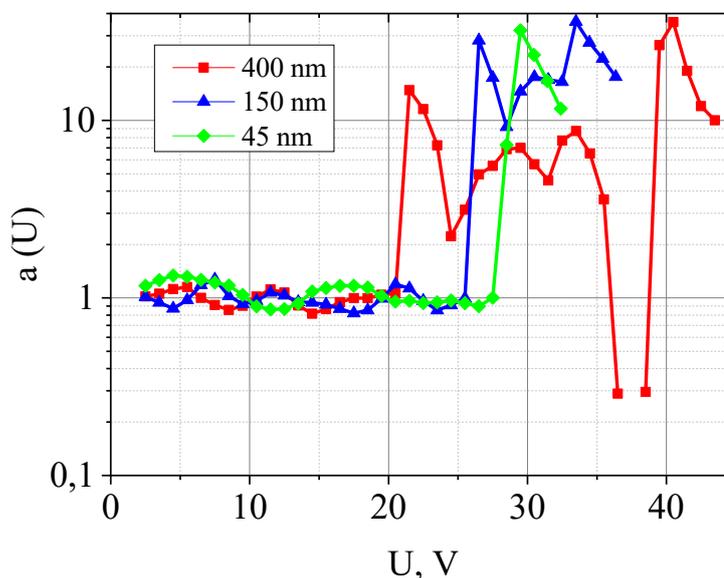


Рис. 3.10. Зависимости дифференциального параметра ВАХ структуры МДМ, полимерный слой которой отожжен на воздухе при нормальных условиях.

Графики зависимости $a = a(U)$, построены до напряжения переключения (пробоя образца).

Из графиков 3.9 и 3.10, видно, что образцы, изготовленные в атмосфере вакуума, более стабильные и лежат в узком интервале $a = a(U)$. И в явном виде наблюдается переход от линейной омической зависимости к степенной. Причем, чем толще полимерная пленка, тем меньше напряжение перехода. В образцах, изготовленных в открытой атмосфере, подобный резкий переход наблюдается при близких напряжениях.

Для того чтобы выяснить причину улучшения проводимости образцов в случае отжига при атмосфере (кислороде) потребовалось дополнительное изучение, так как это противоречит ранее полученным результатам в работе [111].

Были проведены измерения ВАХ образцов в условиях, в которых авторы проводили измерения в работе [111]; в вакуумной камере при удалении кислорода.

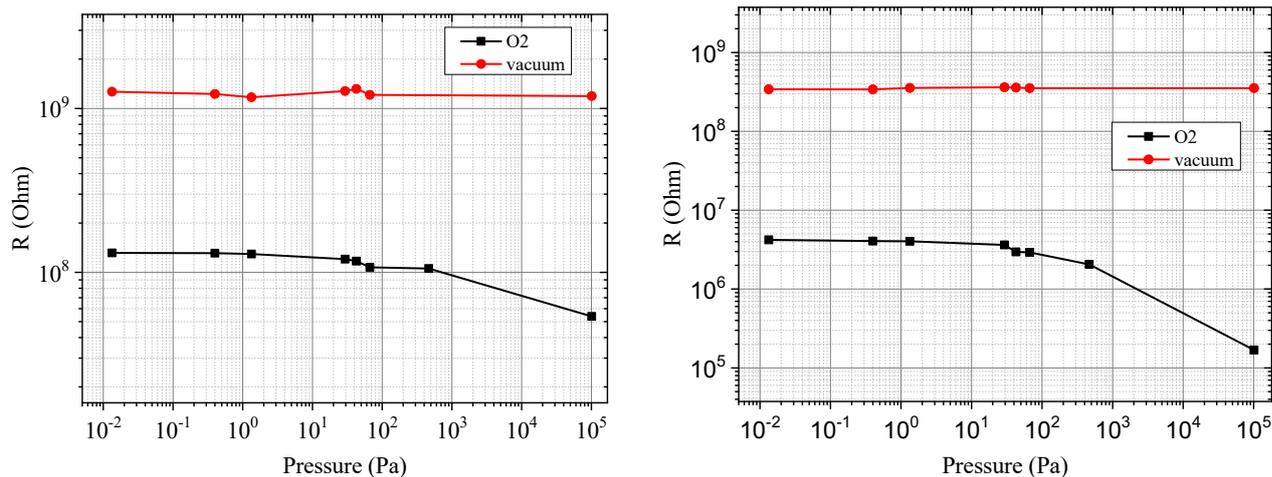


Рис. 3.11. Влияние давления окружающей среды (O_2) на сопротивление тонких полимерных плёнок: а) при $U = 1$ В, б) при $U = 5$ В; Пленки отожжённые на воздухе и в вакууме; пленки изготовлены из 8% раствора ПДФ. (толщина пленок составила ~ 700 нм)

Как видно из рис. 3.11 проводимость пленки, отожжённая в атмосфере, по мере увеличения вакуума, уменьшается. Но в случае с образцом отожжённый в вакууме, удаление атмосферы из камеры, на проводимость образца не влияет. [112]

3.2. Влияние поглощенного из атмосферы кислорода на оптические свойства пленок ПДФ

Изменение электронных свойств тонких пленок полидифенилентфалида при изменении условий их приготовления в вакууме или на воздухе в виде изменения проводимости (рис. 3.1), обусловленного изменением подвижности и концентрации носителей заряда (рис. 3.6), может сопровождаться соответствующим изменением их оптических свойств. Это возможно при условии возникновения специфического взаимодействия полимера или его фрагментов с молекулярным кислородом воздуха. Изучение особенностей оптических спектры поглощения в ультрафиолетовом диапазоне (УФ-спектры) может позволить выявить закономерности изменения электронных переходов с верхней занятой молекулярной орбитали на нижнюю вакантную. В то время, как анализ измерений в инфракрасном диапазоне (ИК) может позволить выявить специфику взаимодействия кислорода с молекулярными группами. В связи с этим, были

проведены измерения УФ- и ИК-спектров поглощения тонких полимерных пленок в зависимости от условий их приготовления.

Тонкие полимерные пленки были изготовлены методом Ленгмюра — Блоджетт. Для этого, после изготовления растворов из разных концентраций ПДФ в циклогексаноне, с помощью дозатора 1 капля раствора из полимера опускается на поверхность дистиллированной воды. Мгновенно образуется пленка и с помощью заранее изготовленной рамки, под углом 45° градусов, пленка снимается с поверхности воды. Пленка переносится на держатель. После чего, для удаления остатков растворителя, пленки проходят отжиг при температуре 150 °С. Поскольку изучалось именно влияние условий изготовления пленки, последовательность работы была осуществлена таким образом: пленка проходила отжиг на воздухе при 150 °С в течение 45 мин. Далее были измерены ИК-спектры. Затем та же пленка повторно проходила отжиг при 150 °С в течение 45 мин в вакууме и после чего, ИК-спектры пленки повторно были измерены. Такой же алгоритм был выполнен в другом порядке, т.е. сначала отжиг в вакууме, затем измерение ИК-спектров, далее повторный отжиг на воздухе и измерение ИК-спектров.

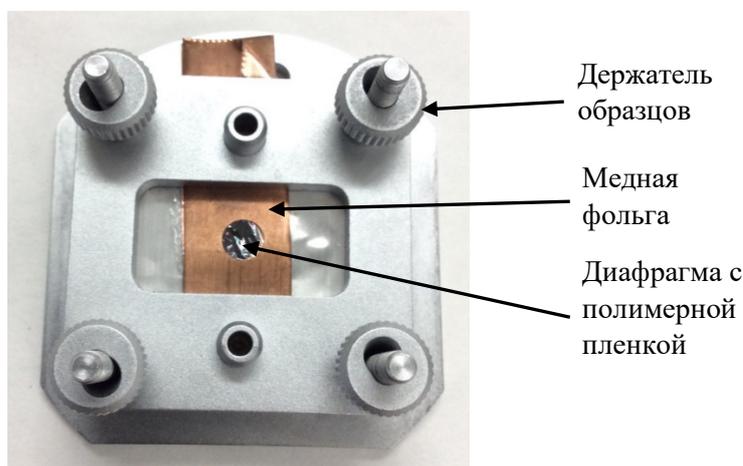


Рис. 3.12. Фотография держателя образцов для ИК-спектрометра с экспериментальной ячейкой. Тонкая полимерная пленка из ПДФ, зафиксирована в центре ячейки в месте расположения круглой диафрагмы на медной фольге.

Пленки в ячейке для измерения спектров были зафиксированы таким образом, чтобы измерялась только определенная область образца. Измерение УФ-спектров проводилось по аналогичному методу. Для измерения ИК-спектров

пленочных образцов был использован прибор Bruker Tensor-27. Ультрафиолетовые спектры измерялись с помощью прибора Shimadzu UV-1800.

3.2.1. Ультрафиолетовые спектры поглощения

На рисунках 3.13-3.15 представлены спектры поглощения пленок полидифениленфталида измеренные в диапазоне 100-600 нм. Вид спектров хорошо согласуется с соответствующими спектрами, которые ранее исследовались разными авторам [113]. Спектр состоит из двух полос поглощения с максимумами при 280 нм и 180 нм.

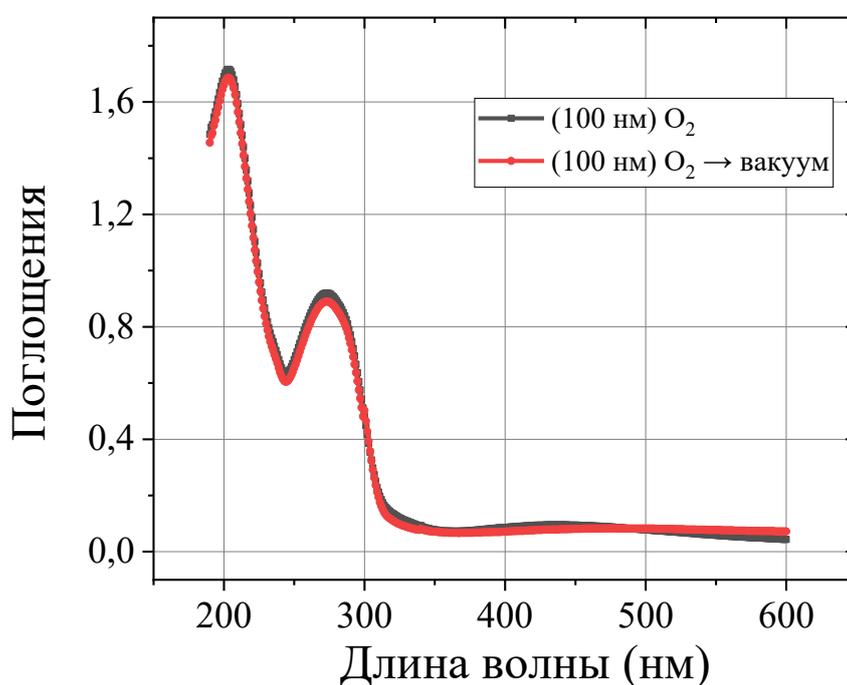


Рис. 3.13. УФ спектр свободной пленки ПДФ с толщиной 100 нм с сушкой сначала при атмосфере, затем в вакуумном термощкафу.

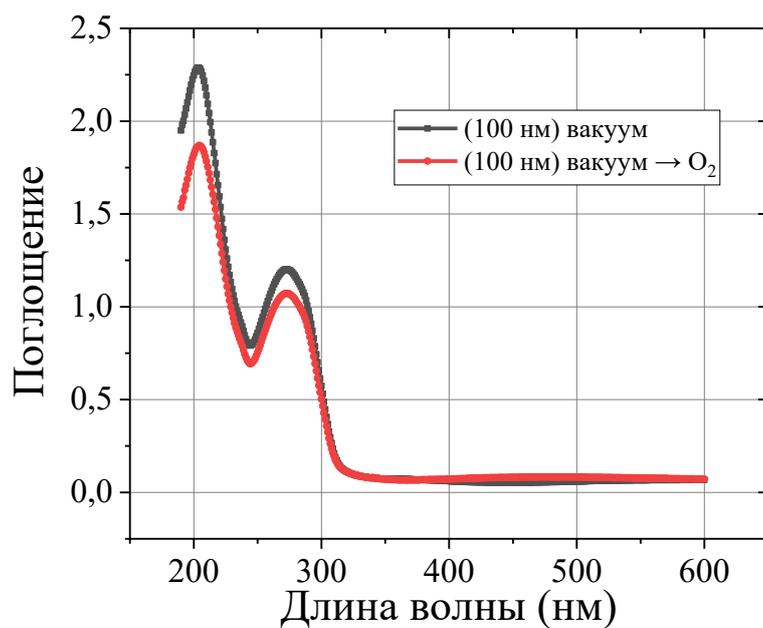


Рис. 3.14. УФ спектр свободной пленки ПДФ с толщиной 100 нм с сушкой сначала в вакууме, затем при атмосфере.

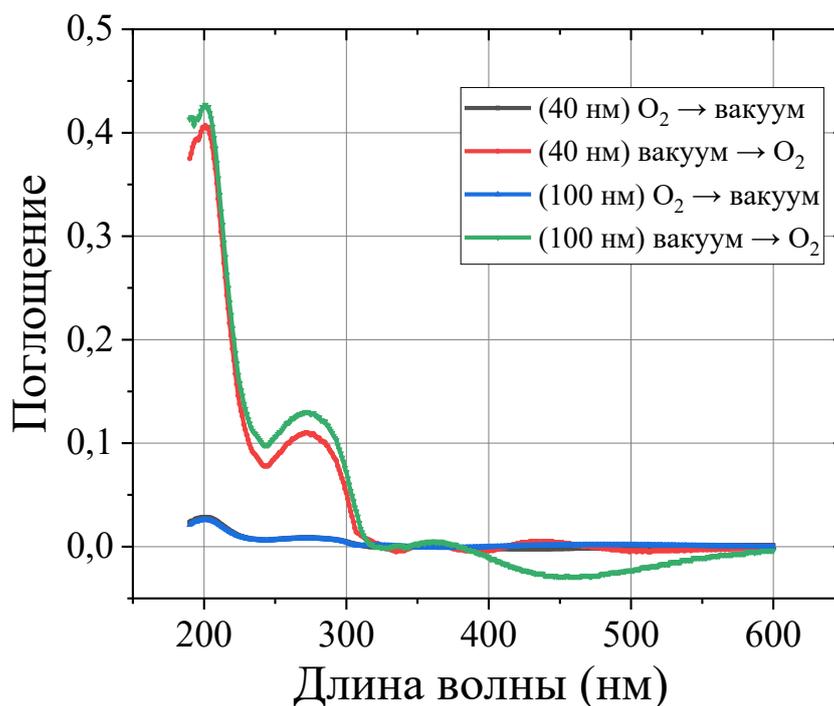


Рис. 3.15. Разностные УФ спектры пленок 1% и 2% ПДФ при разных условиях изготовления (O₂ → вакуум означает, что пленка была приготовлена в условиях кислородной среды при атмосферном давлении, а затем, после ИК-измерений была отожжена в вакууме. Вакуум → O₂ – все процедуры в обратном порядке)

В работе [113] эти полосы интерпретируются следующим образом. Длинноволновая полоса с силой осциллятора $f \sim 0.1$ отвечает переходу НОМО \rightarrow LUMO. Коротковолновая с максимальной силой осциллятора ($f \sim 0.8$) обусловлена переходом электронов между верхней занятой молекулярной орбиталью (МО) и третьей вакантной МО, НОМО \rightarrow LUMO-3.

Приведенное соотношение полос УФ-поглощения хорошо согласуется с полученными ранее в работе [114] результатами квантово-химического моделирования молекулы ПДФ и ее спектра плотности электронных состояний рис. 3.16. В частности, было установлено, что верхняя занятая МО локализована на скелетной ароматической бифенильной части молекулы (в терминах зонной модели – потолок валентной зоны). Нижняя вакантная орбиталь локализована на боковом фталидном фрагменте (в терминах зонной модели – дно зоны проводимости).

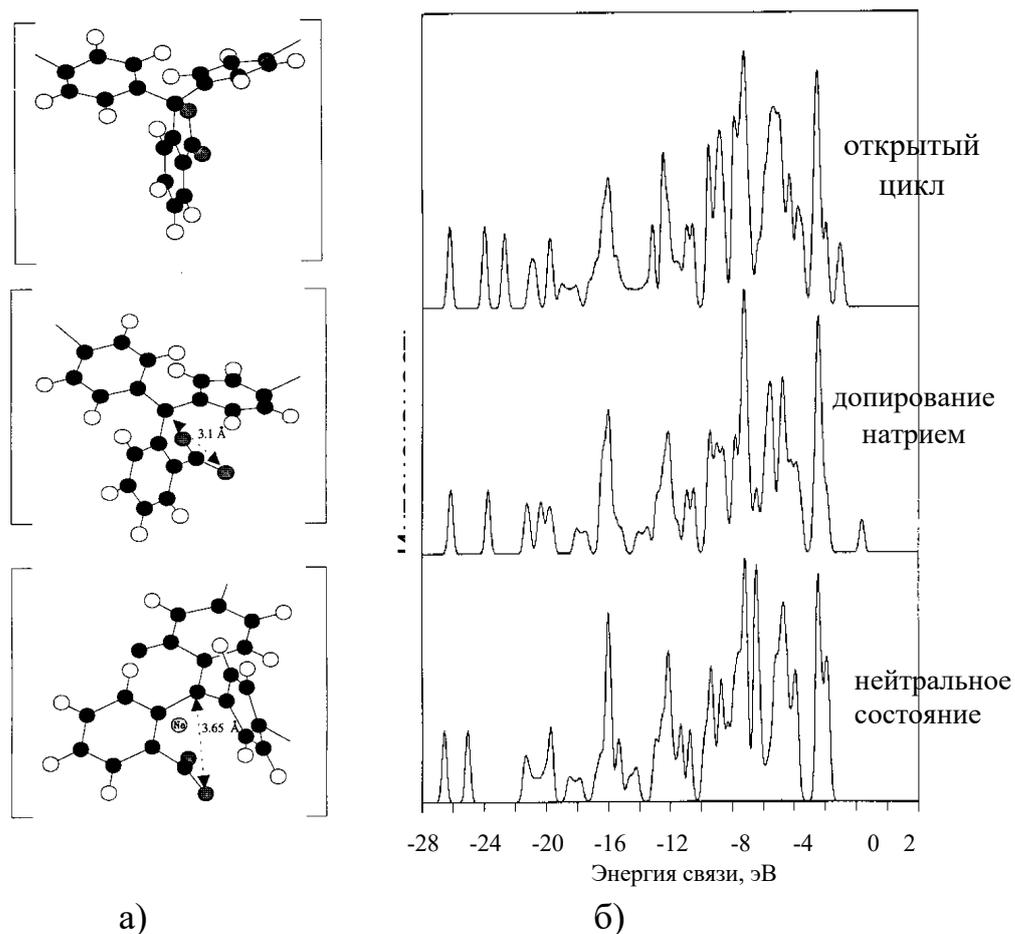


Рис. 3.16. а) Оптимизированная геометрия для трех различных случаев. Верхний рисунок показывает нейтральную молекулу в основном состоянии. Средний рисунок показывает состояние с более высокой общей энергией, которое соответствует раскрытому лактонному циклу в месте - (CO₂)- в боковом фталидном цикле. Нижний рисунок иллюстрирует случай допирования, созданный путем добавления одного электрона и присоединения противоиона Na к молекуле. б) Сравнение между плотностями валентных состояний, соответствующих трем геометриям, изображенным на рис.3.16 а) [114].

В связи с этим, первая длинноволновая полоса поглощения обусловлена непрямым переходом с молекулярной орбитали расположенной на скелетной части молекулы на молекулярную орбиталь бокового фталидного фрагмента. Потому интенсивность этого перехода мала.

Взаимодействие полимерной пленки с атмосферным кислородом приводит к уменьшению поглощения в УФ-области спектра как для длинноволнового, так и для коротковолнового пика поглощения. С точки зрения работы [115] это означает,

что происходит уменьшение сил осцилляторов, отвечающих за эти переходы. Это может быть связано с изменением дипольного момента активного центра, которым в данном случае может быть фталидный фрагмент, на МО которого происходит переход фото-возбужденного электрона.

В работе [116] был проведен численный эксперимент по моделированию влияния взаимодействия мономерного звена ПДФ с кислородом. Эксперимент проводили по известной схеме, когда рассматривается взаимодействие анион-радикала (в нашем случае дифенилфталида) и молекулы газа (кислорода). Расчеты были выполнены по методу теории функционала плотности B3LYP/6-31+G(d).

Оптимизированное структурное звено – дифенилфталида представлено на (рис. 3.17). Нейтральная молекула была рассчитана со следующими параметрами: заряд=0, мультиплетность=1.

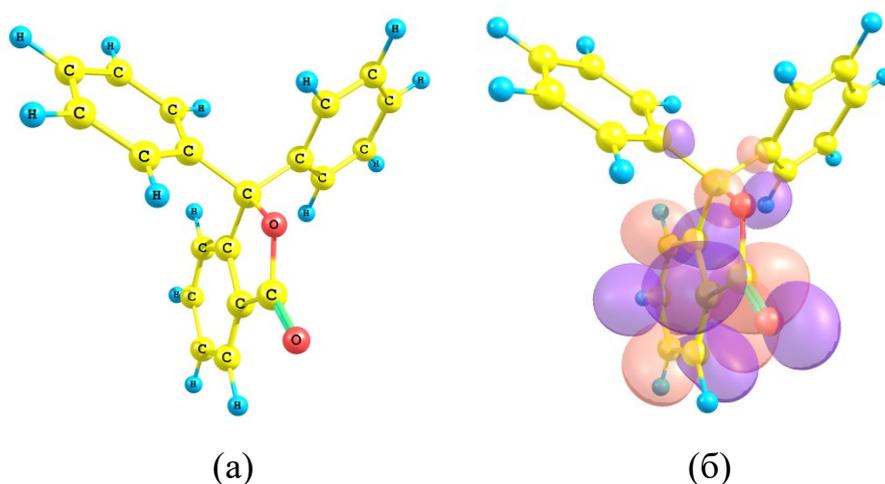


Рис. 3.17. Оптимизированная геометрия дифенилфталида (а); б- нижняя вакантная молекулярная орбиталь (LUMO) дифенилфталида.

Также была визуализирована нижняя вакантная молекулярная орбиталь дифенилфталида (рис. 3.17 б.). Нижняя вакантная молекулярная орбиталь локализована в области фталидного цикла. Это означает, что вероятность захвата избыточного электрона в этой области максимальна.

Была оптимизирована геометрическая структура, представляющая собой анион-радикал дифенилфталида. В качестве исходной структуры были использованы результаты, представленные на рис. 3.18. Полученное распределение

спиновой плотности позволили понять, на каком из фрагментов молекулы локализация избыточного электрона максимальна. Таким образом был сделан вывод о той части молекулы, которая с большей вероятностью захватит избыточный электрон.

На рисунке 3.18 визуализирована спиновая плотность анион-радикала дифенилфталида.

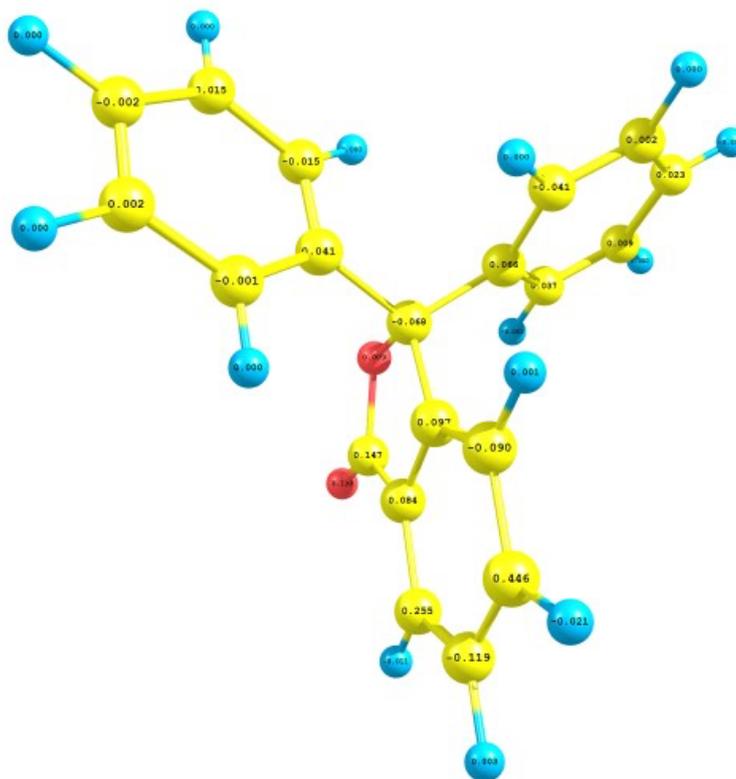


Рис. 3.18. Визуализация спиновой плотности анион-радикала дифенилфталида.

Результаты анализа результатов, представленных на рис. 3.18 показывают, что вероятность захвата избыточного электрона вблизи фталидной боковой для полимера группировки, по-видимому, является максимальной из всех других рассмотренных вариантов.

Не будем подробно останавливаться на описании ранее проведенного расчета комплекса анион-радикал дифенилфталида и молекулярного кислорода [116]. Остановимся на анализе полученных результатов.

Можно сделать вывод о том, что в результате взаимодействия молекулярного кислорода и фталидного фрагмента происходит изменение спиновой плотности

таким образом, что на фталидном фрагменте она уменьшается, а на кислороде увеличивается. Другими словами, происходит смещение валентного электрона от бокового для полимера фталидного фрагмента в сторону кислорода. Может возникнуть ситуация, при которой электрон может перейти с анион-радикала на дифениленфталида на молекулу кислорода.

Полученные результаты говорят о том, что максимальное увеличение спиновой плотности в результате взаимодействия с кислородом происходит на фталидной группировке.

Подобные изменения спиновой плотности сопровождаются существенным увеличением длины С-О- связи и, как следствие, значительным увеличением дипольного момента бокового фталидного фрагмента (Таблица 3.1).

Таблица 3.1. Влияние наличия молекулярного кислорода на физико-химические параметры дифенилфталида

	Без кислорода	С кислородом
Полная энергия	-921,258 Хартри	-1071,399 Хартри
Дипольный момент	5,1 Д	8,9 Д
Связь С-О	1,37 Å	1,40 Å

В терминах зонной модели одной из причин уменьшения поглощения может быть уменьшение плотности вакантных состояний в валентной зоне, на которые происходит переход оптически возбужденных электронов. Косвенным свидетельством этого процесса может служить изменение формы вольт-амперных характеристик при взаимодействии полимера с кислородом воздуха (рис. 3.1.)

Эти ВАХ описываются соотношением Марка-Хелфриха [117]:

$$J = q^{l-1} \mu N_c \left(\frac{\varepsilon_r \varepsilon_l l}{N_t(l+1)} \right)^l \left(\frac{2l+1}{l+1} \right)^{l+1} \frac{V^{l+1}}{L^{2l+1}} \quad (3.2)$$

где $l = E_{ch}/k_B T$ и т.д.

E_{ch} это энергия хвоста зоны проводимости. Из-за сильного разупорядочения структуры полимерной пленки край зоны проводимости размывается и частично заходит в область запрещенных энергий.

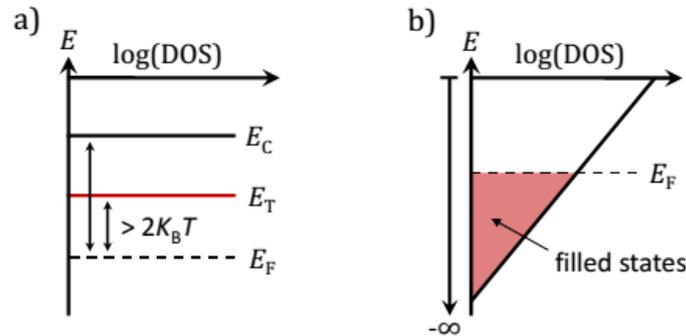


Рис. 3.19. а) Схематическое представление, используемое для вывода уравнения Роуза, и б) схематическое представление хвоста зон, используемое для вывода уравнения Марка-Хелфриха.

Пленки ПДФ являются аморфными и сильно неупорядоченными объектами, потому модель М-Х применима при описании их электронных транспортных свойств. Показатель степени $(l+1)$ у напряжения V в случае закона Мотта-Герни равен 2 [105]:

$$J = \frac{9}{8} \mu_n \epsilon_r \epsilon_0 \frac{V^2}{L^3} \quad (3.3)$$

То есть этот случай подразумевает, что размытие краев зон не превышает kT .

Однако в реальных объектах и натурном эксперименте идеальную квадратичную зависимость удастся получить не всегда. Поэтому чаще говорят о переходе к сверхлинейному инжекционному режиму переноса заряда.

Анализ вольт-амперных характеристик (рис. 3.1) показал, что показатель степени напряжения (U^{l+1}) (уравнение М-Х) изменяется в зависимости от того, каким образом была изготовлена пленка.

Таблица 3.2. Показатели степени $(l+1)$ в уравнении М-Х (1) в зависимости от условий изготовления пленок ПДФ при их разной толщине, оцененные из экспериментальных данных.

	На воздухе	В вакууме	Разница

Толщина пленки, нм	$\text{tg}\alpha_1$ ($n_{\text{ВОЗ}}=1+1$)	$\text{tg}\alpha_2$ ($n_{\text{ВАК}}=1+1$)	$\Delta\text{tg}\alpha = \text{tg}\alpha_1 - \text{tg}\alpha_2$ ($\Delta n = n_{\text{ВОЗ}} - n_{\text{ВАК}}$)
45	2,25	2,08	0,17
150	2,15	2,05	0,1
400	2,1	2,03	0,7

В таблице 3.2. представлены оценки показателя степени для разных полимерных пленок. Хорошо видно, что для пленок, подвергнутых нагреву на воздухе, этот показатель выше. Исходя из модели М-Х это означает, что для пленок, подготовленных на воздухе размытие краев электронных состояний больше, чем для пленок, изготовленных в вакууме. Это и приводит к относительно небольшому уменьшению поглощению света в УФ-области спектра. Но это еще может означать, что должно наблюдаться дополнительное уширение линий спектра. Разностный спектр (рис. 3.15) показал, что действительно такое уширение имеет место.

3.2.2. Влияние условий изготовления тонких пленок ПДФ (на воздухе и в вакууме) на вид их ИК-спектров

Сделанное предположение о природе изменения проводимости в пленках ПДФ под действием кислорода воздуха в результате взаимодействия молекулярного кислорода с боковым фталидным фрагментом на основе результатов проведенного анализа УФ-спектров может быть проверено непосредственно измерением ИК-спектров пленок ПДФ. Хорошо известно [118], что нормальные колебания С=О группы фталидного фрагмента хорошо идентифицируются в области спектра 1780 см^{-1} . Очевидно, что при наличии дополнительного взаимодействия фрагментов полимера с молекулярным кислородом вид спектра в этой области должен измениться. Нами были проведены измерения пленок ПДФ нескольких толщин (900 нм, 800 нм, 600 нм) в диапазоне энергий $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$ по методике, описанной выше. Полученные спектры хорошо идентифицируются с известными из различных литературных источников ИК-спектрами ПДФ [118][119].

На рис. 3.20 представлены спектры ИК ПДФ, в области 1500-2000 cm^{-1} . Пик поглощения при 1780 cm^{-1} соответствует колебаниям С=О группы фталидного фрагмента. Установлено, что вид спектра остается неизменным, если последовательность обработки полимерных пленок была такой: сначала выдержка при 150 $^{\circ}\text{C}$ на воздухе в течении 30 минут, а затем в вакууме при тех же условиях.

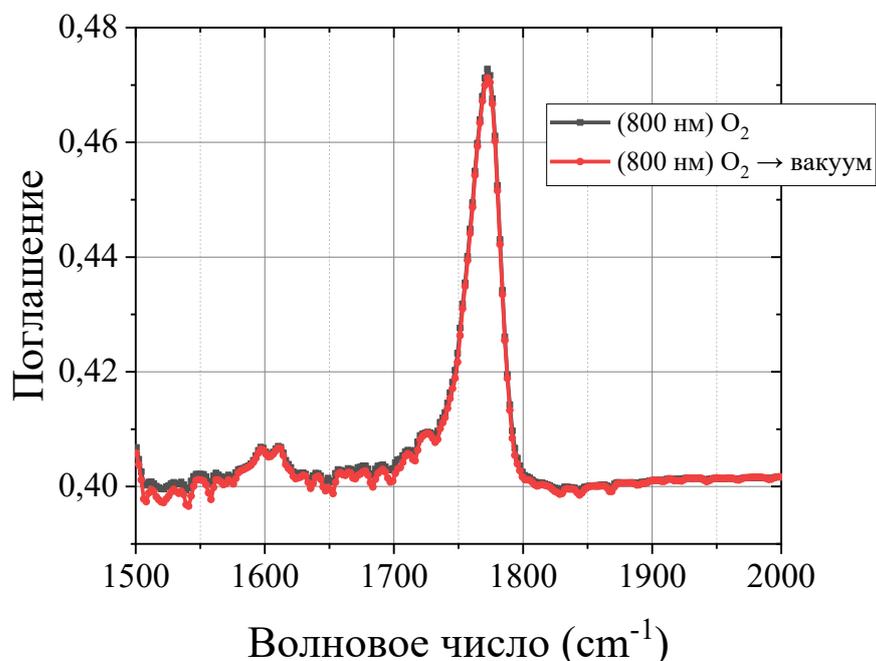


Рис. 3.20. ИК спектры свободной пленки ПДФ с толщиной 800 нм с сушкой сначала при атмосфере, затем в вакуумном термошкафу.

Если последовательность обработки полимерных пленок менялась, то есть сначала выдержка в вакууме, а затем на воздухе, то изменялась интенсивность полос поглощения рис. 3.21. После выдержки на воздухе интенсивность полос уменьшалась. Причем это наблюдалось для пленок всех толщин.

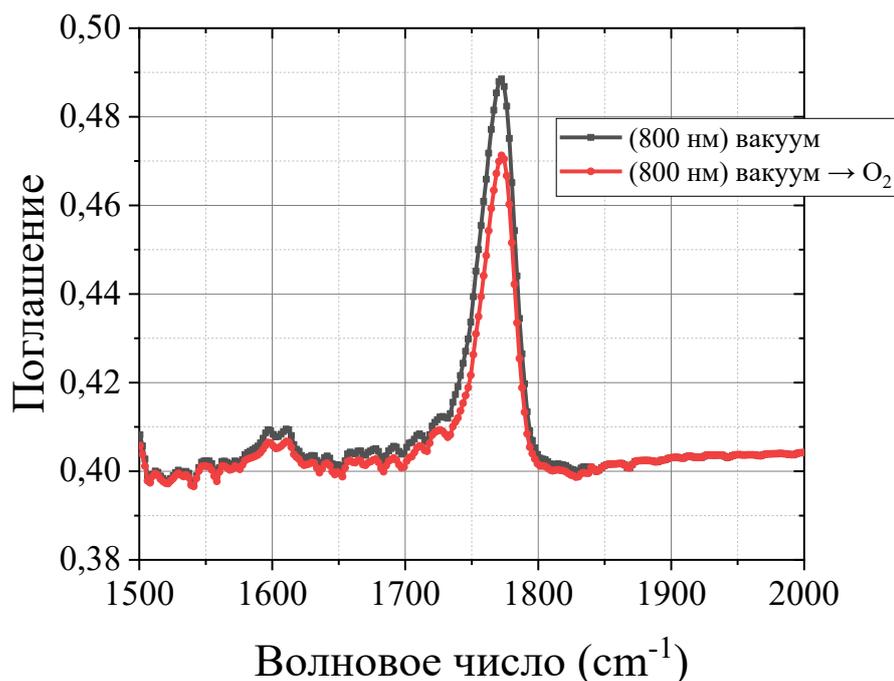


Рис. 3.21. ИК спектры свободной пленки ПДФ с толщиной 800 нм с сушкой сначала в вакууме, затем при атмосфере.

В работе [119] подобное уменьшение интенсивности полосы поглощения при 1780 см^{-1} после нагрева пленки в атмосфере кислорода связывалось с взаимодействием последнего с триарилметильными радикалами, образующимися при разрыве лактонного цикла, и сдвиге равновесия в сторону открытой формы. Взаимодействие кислорода с триарилметильным радикалом может быть связано с его резонансной стабилизацией [120]. Такая картина характерна для окисления полимеров в диффузионном режиме [121].

Необходимо отметить, что в нашем случае говорить о разрыве лактонного цикла нельзя, так как пленка подвергалась нагреву лишь при $150 \text{ }^\circ\text{C}$. В то время, как в работе [119] температуры были выше температуры начала разложения полимера $360\text{--}420 \text{ }^\circ\text{C}$. Тем не менее в этой работе подчеркивалось, что именно взаимодействие кислорода с фталидным фрагментом через карбонильную группу является важным фактором последующего термостимулированного химического преобразования соединения.

Таким образом установлено:

1. Формование пленок ПДФ на воздухе приводит к повышенной проводимости образцов по сравнению с формованием в вакууме.
2. Этот эффект не зависит от выбора растворителя.
3. Повышенная проводимость обусловлена более высокой подвижностью носителей заряда и меньшей высотой потенциального барьера на границе раздела металл/полимер.
4. Формование пленок ПДФ на воздухе приводит к уменьшению порогов переключения проводимости в электрическом поле.
5. Изменение электронных свойств полимерных пленок в зависимости от условий их формования можно объяснить допированием ПДФ кислородом воздуха.
6. Влияние условий приготовления полимерных пленок необходимо учитывать при планировании экспериментов и конструировании электронных приборов.

3.3. Исследование влияния положения границы раздела внутри полимерной пленки на электрофизические и оптические свойства материала

Из литературных источников известно [122][123], что если слой n-типа (ЭПС) разместить в многослойной органической структуре между слоем p-типа (ДПС) и вторым электродом, то ЭПС будет блокировать перенос дырочных носителей заряда. В итоге излучательную рекомбинацию экситонов можно локализовать пространственно в тонком переходном слое [124], расположенном между ДПС и ЭПС. В связи с этим двухслойные структуры обладают очевидным преимуществом, которое заключается в возможности накопления основных носителей заряда в n-p переходном слое. Очевидно, что это может быть причиной перераспределения напряжённости поля в структуре, усиления электрического поля в ЭПС. Все эти следствия сводятся к одному - увеличению инжекции неосновных носителей (электронов) в органическом материале. При нормальном переносе носителей заряда в многослойных структурах это может приводить к увеличению проводимости за счет выравнивания n- и p-токов.

Если же рассматривать излучательную рекомбинацию экситонов, то ее вероятность возрастает и, что тоже самое, увеличивается квантовая эффективность электролюминесценции. Причем это происходит очень заметно и практически значимо на несколько порядков в сравнении с однослойными структурами [125].

Рассуждая подобным образом, можно прийти к выводу, что от положения границы между слоями внутри органического слоя зависит не только интенсивность электролюминесценции, но и величина электрического тока, так как будет происходить перераспределение напряженности электрического поля в структуре. Однако эти рассуждения справедливы при формировании многослойной структуры на основе различных материалов, обладающих разным типом проводимости (электронной и дырочной).

Известно, что существуют полимерные материалы, обладающие смешанным типом проводимости. Например, в работе было установлено, что в пленках полидифениленфталида основными носителями заряда являются дырки с подвижностью носителей заряда $\sim 10^{-5}$ см²/Вс, электроны, соответственно, являются неосновными с меньшей подвижностью $\sim 10^{-6}$ см²/Вс. Это означает, что такой материал может при определенных условиях являться либо электронным, либо дырочным проводником. Следовательно, наличие границы раздела между двумя пленками, изготовленными из ПДФ, могут играть роль ЭДПС, влияя на транспорт носителей заряда.

В связи с этим, в настоящем разделе работы были выполнены эксперименты, позволившие оценить закономерности изменения электронных свойств полимерной пленочной структуры, содержащей границу раздела ПДФ/ПДФ, при изменении положения границы раздела внутри пленки относительно инжектирующих электроны и дырки электродов.

Экспериментальные образцы были изготовлены по методике, описанной в Главе II.

На рис. 3.22 представлено семейство вольт-амперных характеристик, измеренных в структуре ИТО/ПДФ/ПДФ/Си. В этой структуре пленка ИТО (смесь окислов индия и олова, нанесенная на поверхность стеклянной пластины) будучи

прозрачным полупроводником р-типа играет роль инжектора дырок. Медный электрод играет роль инжектора электронов. Представленные результаты показывают, что наличие границы раздела полимер/полимер приводит к резкому увеличению тока, протекающего через многослойную структуру. При этом наблюдается определенный максимум тока, возникающий при определенном положении границы раздела (рис. 3.23).

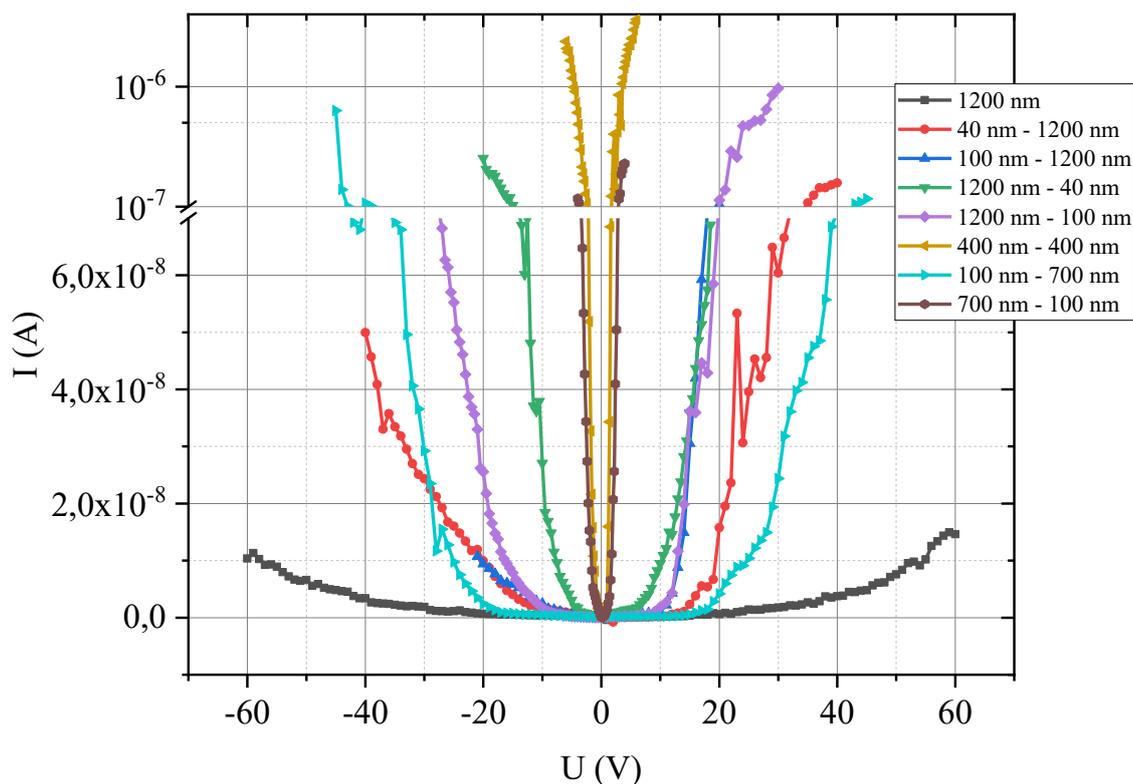


Рис. 3.22. Типичные вольт-амперные характеристики структур ИТО/ПДФ/ПДФ/Cu с различным положением границы раздела ПДФ/ПДФ. На вставке представлены обозначения кривых ВАХ с указанием толщин формирующих полимерную структуру слоев. Черным цветом представлена ВАХ для однослойной структуры.

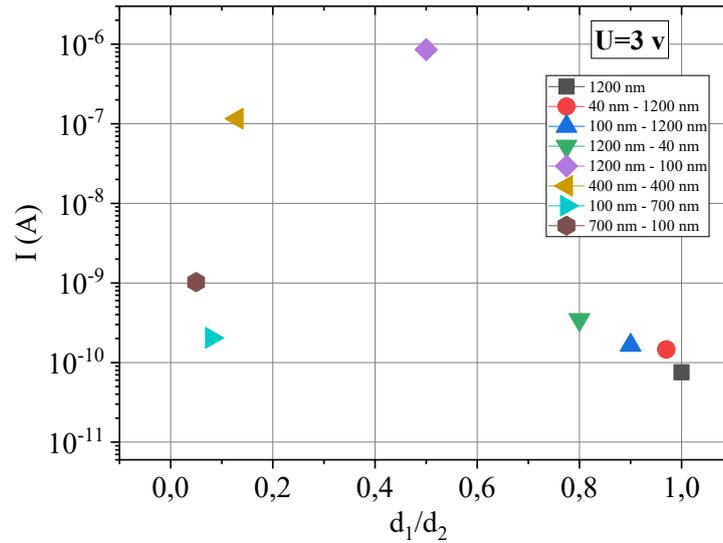


Рис. 3.23. Зависимость тока от положения границы раздела полимер/полимер: 0,05-ITO-ПДФ (1200 нм) + ПДФ (40 нм)-Cu, 0,08-ITO-ПДФ (1200 нм) + ПДФ (100 нм)-Cu, 0,13-ITO-ПДФ (700 нм) + ПДФ (100 нм)-Cu, 0,5-ITO-ПДФ (400 нм) + ПДФ (400 нм)-Cu, 0,8-ITO-ПДФ (100 нм) + ПДФ (700 нм)-Cu, 0,9-ITO-ПДФ (100 нм) + ПДФ (1200 нм)-Cu, 0,97-ITO-ПДФ (40 нм) + ПДФ (1200 нм)-Cu, 1-ITO-ПДФ (1200 нм)-Cu.

Обращает на себя внимание нелинейный вид зависимости протекающего через структуру тока от приложенного напряжения. Часто подобную зависимость связывают с инжекционным механизмом переноса заряда, ограниченным объемным зарядом. Перестроение ВАХ в логарифмических координатах показывает, что при малых напряжениях эта зависимость линейная, а при больших – сверхлинейная (рис. 3.24.а).

Согласно теории [105] линейный участок ВАХ описывается уравнением:

$$J = 4\pi^2 \frac{k_B T}{q} \mu_n \epsilon_r \epsilon_0 \frac{V}{L^3} \quad (3.4)$$

где μ_n – подвижность носителей заряда, k_B – постоянная Больцмана, T – температура, ϵ_r – относительная диэлектрическая проницаемость, ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость, L – расстояние между электродами.

В области больших напряжений вольт-амперная характеристика принимает вид:

$$J = \frac{9}{8} \mu_n \epsilon_r \epsilon_0 \frac{V^2}{L^3}. \quad (3.5)$$

Такое поведение ВАХ типично для инжекционных механизмов носителей заряда из электродов в полимерную пленку. Линейный участок обусловлен транспортом собственных носителей заряда, а сверхлинейный обусловлен инжекцией избыточного заряда в полимер.

Переход от линейного к сверхлинейному режиму происходит при напряжении на образце U_p . Это напряжение с одной стороны сильно зависит от температуры образца:

$$V_x = \frac{32\pi^2 k_B T}{9 q} \quad (3.6)$$

где k_B – постоянная Больцмана, T – температура, q – заряд электрона

В то же время Ламперт и Марк [105] определяют это напряжение следующим образом:

$$V_x = \frac{8 \rho L^2}{9 \varepsilon_r \varepsilon_0} \quad (3.7)$$

где ρ – плотность свободного заряда.

Более общее представление дает другая формула, объединяющая два этих случая:

$$V_x = \frac{32\pi^2 k_B T}{9 q} + \frac{8 q N_D L^2}{9 \varepsilon_r \varepsilon_0} \quad (3.8)$$

В этом случае N_D можно интерпретировать как плотность объемных ловушек.

Таким образом величина напряжения U_p , характеризующая переход от линейного к сверхлинейному режиму и представляющее собой кроссовер двух линейных аппроксимаций на логарифмической вольт-амперной характеристике является важным физическим параметром. В таблице 3.3. представлены значения U_p для ВАХ образцов с разным положением границы раздела внутри полимерной пленки. Видно, что этот параметр сильно изменяется по мере передвижения границы раздела внутри полимерной пленки. Максимальные значения наблюдаются, когда граница раздела располагается ближе к одному из электродов. Минимальное наблюдается при смещении границы раздела в область середины пленки. Уменьшение U_p может быть связано с понижением энергии зоны

ловушечных состояний, по которым осуществляется перенос носителей заряда, и приближением к уровню Ферми полимера.

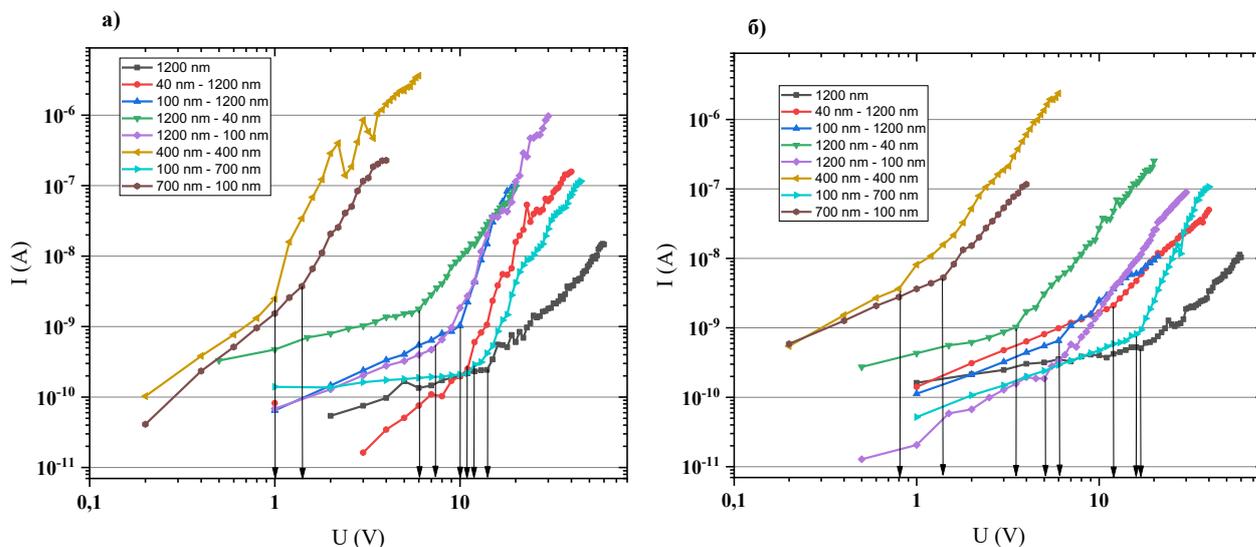


Рис. 3.24. Вольт-амперные характеристики структур с различным положением границы раздела полимер-полимер в логарифмических координатах, с указанием порогового напряжения; а) при прямом напряжении и б) при обратном напряжении.

Таблица 3.3. Зависимость порогового напряжения от положения границы раздела полимер/полимер при прямом и обратном напряжении.

d_1/d_2	$U_{п+}$ (В)	$U_{п-}$ (В)
0,05	6	3,5
0,08	7,5	5
0,13	1,5	1,4
0,5	1	0,8
0,8	12	16
0,9	11	12
0,97	10	6
1	14	17

Результаты оценки подвижностей носителей заряда, проведенные в рамках инжекционной модели представлены на рис. 3.25 а. Максимальная подвижность

носителей заряда наблюдается, когда граница раздела располагается вблизи середины пленки.

На рис. 3.25.б представлена характерная зависимость концентрации носителей заряда от положения границы раздела. Так же как для подвижностей носителей заряда (рис. 3.25.а) максимум концентрации наблюдается, когда граница раздела полимер/полимер расположена в середине полимерной пленки.

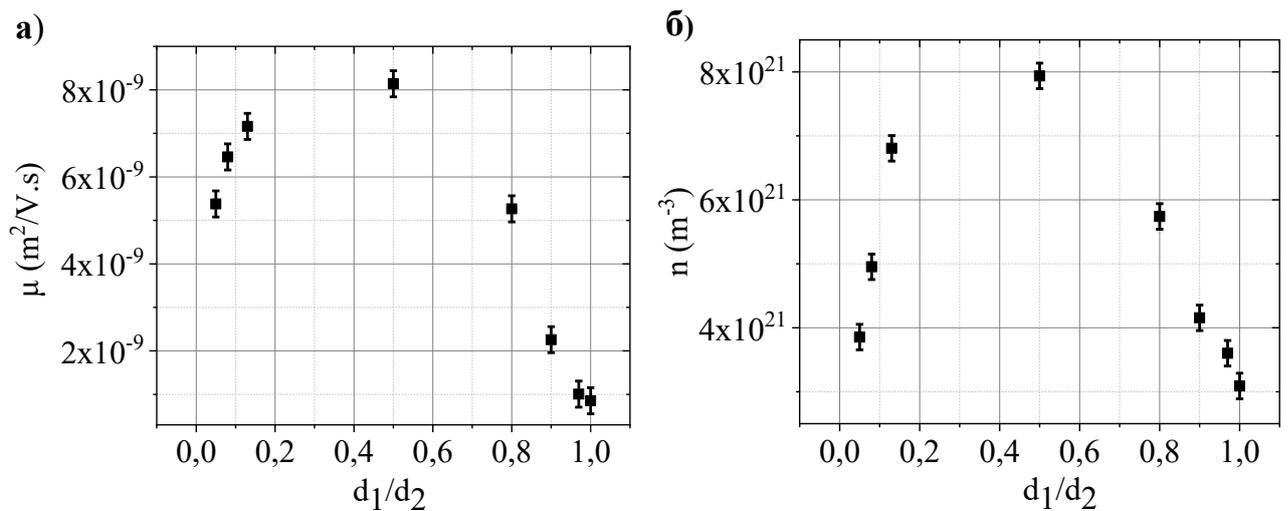


Рис. 3.25. Изменение подвижности (а) и концентрации носителей заряда от положения границы раздела полимер/полимер: 0,05-ИТО-ПДФ (1200 нм) + ПДФ (40 нм)-Cu, 0,08-ИТО-ПДФ (1200 нм) + ПДФ (100 нм)-Cu, 0,13-ИТО-ПДФ (700 нм) + ПДФ (100 нм)-Cu, 0,5-ИТО-ПДФ (400 нм) + ПДФ (400 нм)-Cu, 0,8-ИТО-ПДФ (100 нм) + ПДФ (700 нм)-Cu, 0,9-ИТО-ПДФ (100 нм) + ПДФ (1200 нм)-Cu, 0,97-ИТО-ПДФ (40 нм) + ПДФ (1200 нм)-Cu, 1-ИТО-ПДФ (1200 нм)-Cu.

Полученные результаты можно интерпретировать с учетом того, что на границе раздела полимер/полимер может возникать потенциальный барьер для основных носителей заряда. Такой барьер должен способствовать накоплению основных носителей заряда изменению поля объемного заряда и перераспределению приложенного к пленке напряжения, таким образом, что концентрация носителей заряда возрастает и одновременно возрастает их подвижность за счет ускорения темпа электрон-дырочной рекомбинации.

Расположение экстремума на представленных выше рисунках означает, что подвижности основных и неосновных носителей заряда отличаются

незначительно, и формируемый на границе раздела пленок потенциальный барьер практически одинаково приводит к увеличению плотности заряда обоих знаков вблизи границы. Этот процесс можно проиллюстрировать рисунком 3.26 **Error! Reference source not found.**

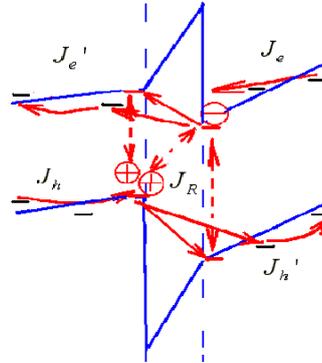


Рис. 3.26. Схема процессов, в тонком переходном слое между электронно- и дырочно-проводящими слоями.

При этом система уравнений для поверхностных плотностей $\Sigma_{h(e)}$ дырок (электронов) вблизи границы раздела выглядит следующим образом [126]:

$$d \Sigma_{h(e)}(t)/dt = J_{h(e)} - J'_{h(e)} - J_R, \quad \Sigma_{h(e)}(0) = 0, \quad (3.9)$$

где $J_{h(e)}(t)$ – плотность тока дырок (электронов), приходящих на границу раздела, $J'_{h(e)}(t)$ – плотность тока утечки соответствующих носителей через границу раздела и $J_R(t)$ – плотность тока рекомбинации (то есть число рекомбинационных событий в единицу времени на единицу площади) носителей вблизи границы раздела. Последний, в принципе, должен быть пропорционален интенсивности электролюминесценции.

Проведенные в рамках этой модели численные расчеты показали, что для реализации таких механизмов достаточно, чтобы на границе раздела возник потенциальный барьер высотой около 0,1 эВ.

Результаты наших экспериментов не позволяют оценить высоту барьера на границе раздела полимер/полимер. Однако позволяют оценить общее изменение потенциального барьера при изменении положения границы раздела внутри пленки. На рис. 3.28 представлены высоты потенциального барьера в структуре ИТО/полимер/полимер/Cu при изменении положения границы раздела внутри

полимерной пленки. Ожидается, что минимальное значение барьера наблюдается в области максимума тока на вольт-амперных характеристиках. Интересно, что относительное изменение высоты потенциального барьера составило около 0.1 эВ. Эта величина коррелирует с результатами оценок высоты потенциального барьера на границе раздела полимер/полимер.

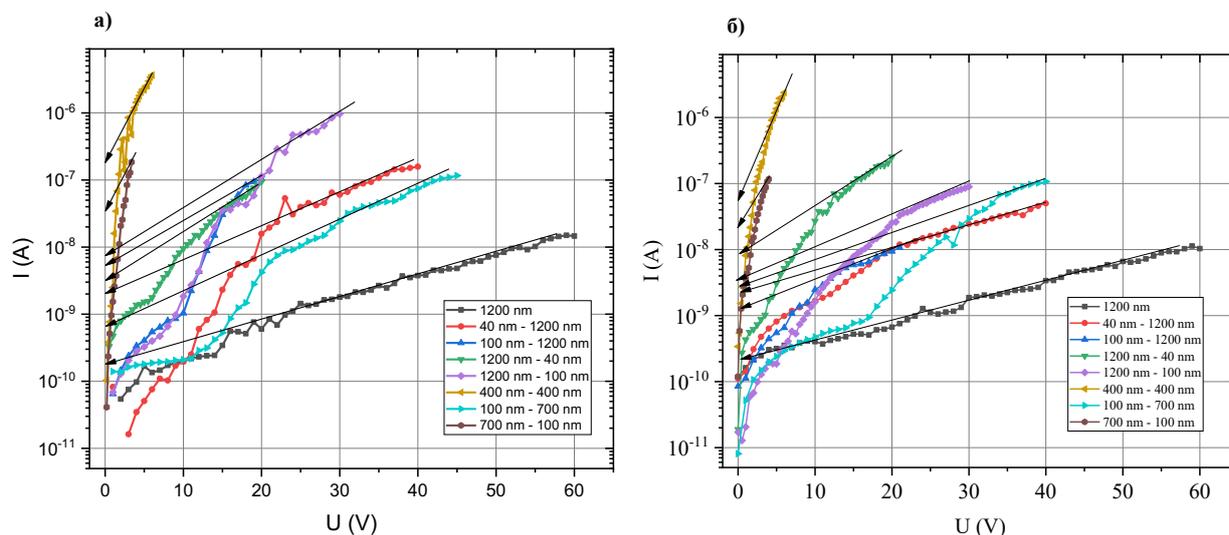


Рис. 3.27. Вольт-амперные характеристики структур с различным положением границы раздела полимер-полимер в полулогарифмических координатах, с указанием тока при $U=0$; а) при прямом напряжении и б) при обратном напряжении.

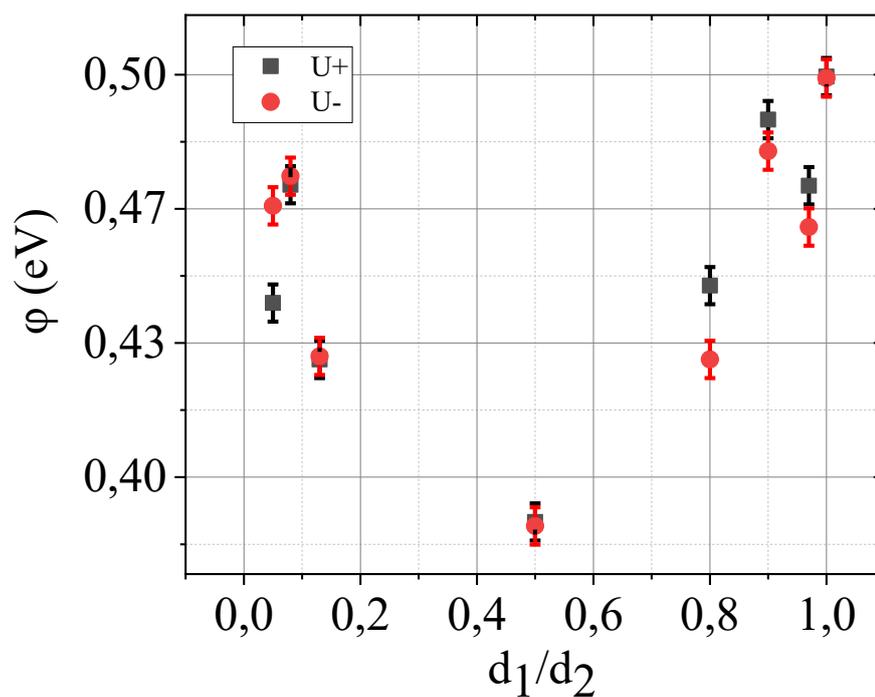


Рис. 3.28. Зависимость высоты потенциального барьера образцов от от положения границы раздела полимер/полимер: 0,05-ITO-ПДФ (1200 нм) + ПДФ (40 нм)-Cu, 0,08-ITO-ПДФ (1200 нм) + ПДФ (100 нм)-Cu, 0,13-ITO-ПДФ (700 нм) + ПДФ (100 нм)-Cu, 0,5-ITO-ПДФ (400 нм) + ПДФ (400 нм)-Cu, 0,8-ITO-ПДФ (100 нм) + ПДФ (700 нм)-Cu, 0,9-ITO-ПДФ (100 нм) + ПДФ (1200 нм)-Cu, 0,97-ITO-ПДФ (40 нм) + ПДФ (1200 нм)-Cu, 1-ITO-ПДФ (1200 нм)-Cu.

Таким образом, установлено, что наличие границы раздела в гетероструктуре состоящей из двух полимерных слоев, разделенных неким переходным слоем, приводит к значительному увеличению протекающего тока. При этом величина этого тока зависит от положения границы раздела. Результаты настоящего исследования показали, что максимальное значение тока достигается внутри интервала 0,2 – 0,8 толщины в относительных единицах толщины (d_1/d_2) (см. рис. 3.28). По обнаруженному максимальному значению проводимости в середине образца нельзя судить о положении максимума функции из-за недостаточности экспериментальных точек. Экстремум внутри полимерного слоя практически всех измеренных электронных параметров свидетельствует о наличии важной закономерности обусловленной влиянием переходной области между полимерными слоями: наличие границы раздела полимер/полимер приводит к перераспределению электрического поля внутри органического материала, накоплению носителей заряда на границе раздела и усилению рекомбинационных процессов, приводящих к увеличению электрического тока, протекающего через слоистую структуру.

Однако, полученные результаты не снимают с повестки дня важный вопрос о взаимном растворении полимерных слоев, изготовленных из одного и того же полимерного материала и растворенного в одном и том же растворителе.

В связи с этим, были проведены контрольные измерения с использованием двух разных полимеров полидифениленфталида и полиметилметакрилата (ПММА) [127]. Для того, чтобы уменьшить вероятность взаимного растворения слоев разных полимеров при их нанесении друг на друга метода центрифугирования, в качестве растворителя для ПММА был использован толуол. Выбор этого растворителя был обусловлен тем, что ПДФ в нем не растворим. ПДФ как и прежде

растворяли в циклогексаноне. Известно, что ПММА растворим в циклогексаноне. ПММА наносили на слой ПДФ после того как тот проходил полный цикл удаления растворителя: сушка на воздухе 20 минут и 1 час при температуре 150 °С.

Мы полагали, что при выбранной последовательности нанесения полимерных слоев тот факт, что в качестве растворителя для ПДФ использовался циклогексанон, не должен был повлиять на наносимый вторым слой ПММА.

Условия изготовления многослойной гетероструктуры были следующие. Растворы полидифениленфталида в циклогексаноне следующих концентраций: 10%, 8%, 5%, 2%, 1%. Растворы полиметилметакриата в толуоле- 10%, 8%, 5%, 2%, 1%. Изготовление пленок проводили методом центрифугирования при 2000 об/мин в течение 1 мин. Сушка в вакуумном термощкафу: ПДФ при 150 °С, 1 час.; ПММА при 95°С, 2 часа.

На рисунке 3.29 экспериментальные результаты исследования влияния положения границы раздела ПДФ-ПММА внутри гетероструктуры ИТО/ПДФ-ПММА/Si на величину протекающего через гетероструктуру тока.

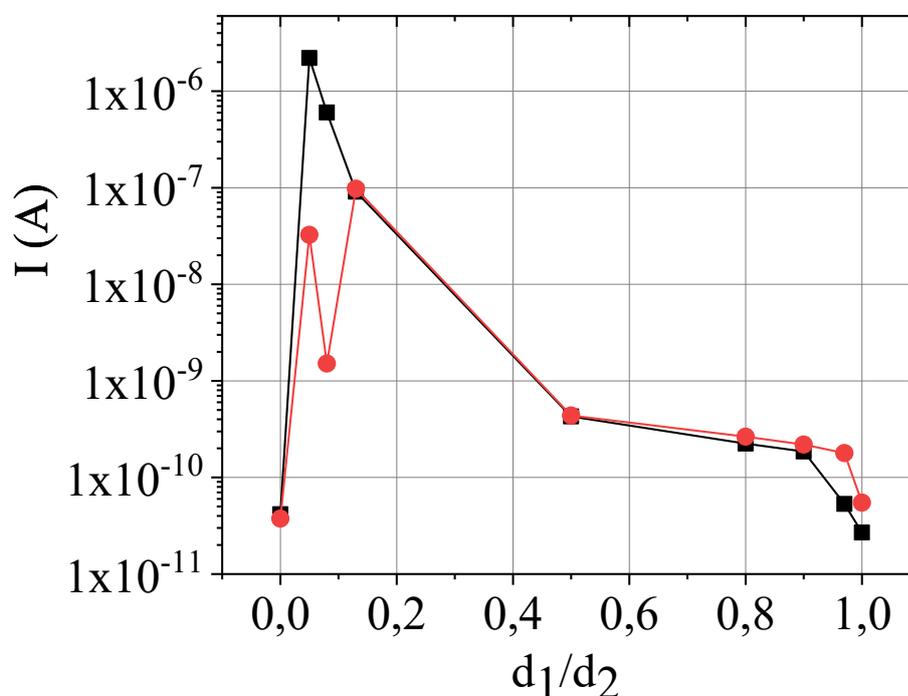


Рис. 3.29. Зависимость тока, протекающего в гетероструктуре ИТО/ПДФ-ПММА/Si при разном положении границы раздела ПДФ-ПММА относительно электродов гетероструктуры. На

вставке указаны обозначения кривых для двух направлений токов. Ток фиксировался для разности потенциалов 1 В.

Хорошо прослеживается экстремальный характер зависимости. Минимальные значения тока регистрируются при использовании монопленок полимеров. Максимальное значение зарегистрировано вблизи инжектора дырок ИТО при максимальной толщине ПДФ. Увеличение толщины пленки ПММА и смещение границы раздела к катоду (Al) происходит относительно плавное уменьшение тока.

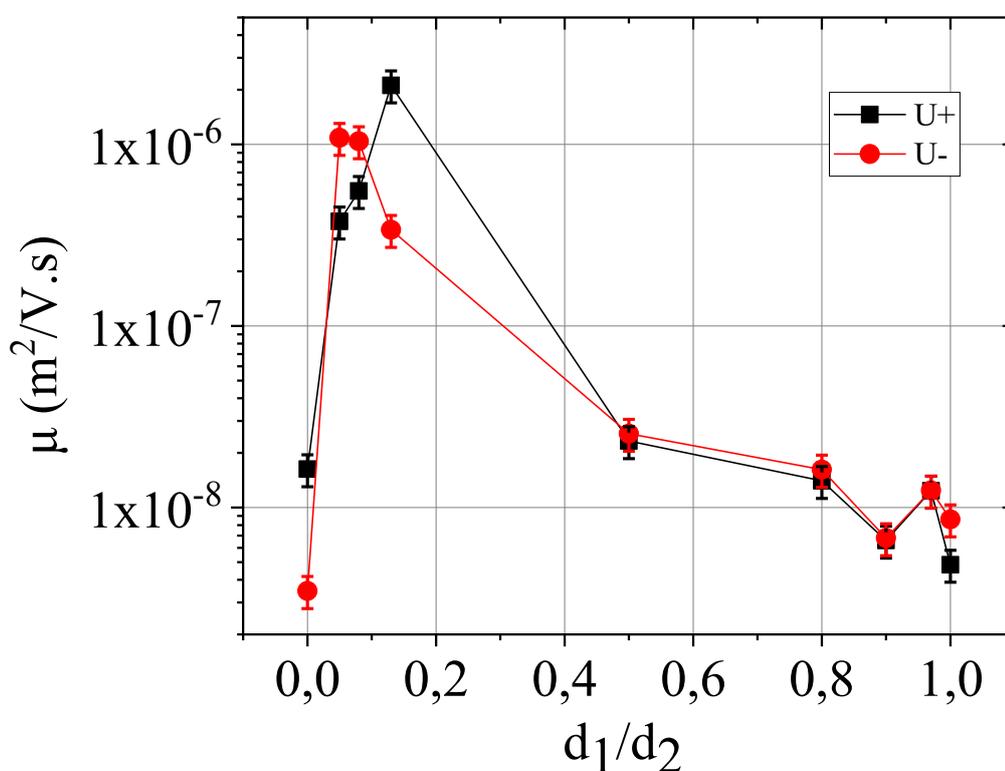


Рис. 3.30. Зависимость подвижностей носителей заряда в гетероструктуре ИТО/ПДФ-ПММА/Si при разном положении границы раздела ПДФ-ПММА относительно электродов гетероструктуры. На вставке указаны обозначения кривых для двух направлений токов.

На рисунке 3.30 представлены результаты оценок подвижностей носителей заряда. Как и следовало ожидать максимальная проводимость гетероструктуры обусловлена максимальной подвижностью носителей заряда. Что, по-видимому,

можно объяснить увеличением эффективности рекомбинации экситонов на границе раздела полимер-полимер.

Сравнивая полученные результаты с результатами, полученными на гетероструктурах с использованием границ раздела одного и того же полимера, можно обратить внимание на то, что в случае формирования границы раздела из разных полимеров максимум тока более определен и смещен к ИТО. В то время как какое-либо смещение максимума тока для гетероструктур с границей раздела ПДФ-ПДФ установить не удалось. Возможно ПММА в отличие от ПДФ не является одновременно электронным и дырочным материалом. ПММА более строгий органический материал с определенной дырочной проводимостью. В связи с этим, эффективное накопление и локализация носителей заряда происходит на границе раздела вблизи ИТО.

Таким образом, можно утверждать, что наличие границ раздела в двухслойной полимерной структуре, используемой в качестве транспортного слоя в структуре ИТО/полимер/Al, приводит к увеличению протекающего тока за счет повышения эффективности рекомбинации экситонов и пространственной локализации этого процесса вблизи границы раздела полимер/полимер.

3.3.2. Электролюминесценция

Полученные выше выводы предполагают, что рекомбинация экситонов будет происходить с выделением энергии в виде электромагнитного излучения, то есть излучательная рекомбинация, эту эффективность этого процесса можно контролировать путем регистрации электролюминесценции (ЭЛ).

Использование двухслойных полимерных эмиттеров ЭЛ довольно хорошо изученный процесс в сопряженных полимерах. Если же граница раздела полимер/полимер создается на основе одного и того же полимера, то результаты такого исследования представляются нетривиальными и неочевидными. В связи с этим в настоящем разделе представлены результаты исследования влияния границы раздела полимер/полимер в структуре ИТО/ПДФ-ПДФ/Al на интенсивность электролюминесценции.

Результаты проведенных исследований можно суммировать, представив зависимость интенсивности излучения ЭЛ от положения границы раздела полимер-полимер внутри гетероструктуры ИТО/ПДФ-ПДФ/Al. Необходимо отметить, что введение границы раздела в подобную структуру проявляется в значительном увеличении эффективности ЭЛ, то есть росте интенсивности излучения при одном и том же напряжении на структуре по сравнению с ЭЛ в моно пленке ПДФ.

Зависимость интенсивности ЭЛ от положения границы раздела показана на рис. 3.31. Можно видеть, что этот график демонстрирует сильную зависимость экстремального характера. Причем максимум эффективности процесса излучения смещен в сторону инжектора дырок – полупроводниковый электрод из ИТО. Обращает на себя внимание совпадение по внешнему признаку зависимостей, представленных для электролюминесценции и переноса носителей заряда. В том случае также максимум эффективности процесса смещен к ИТО.

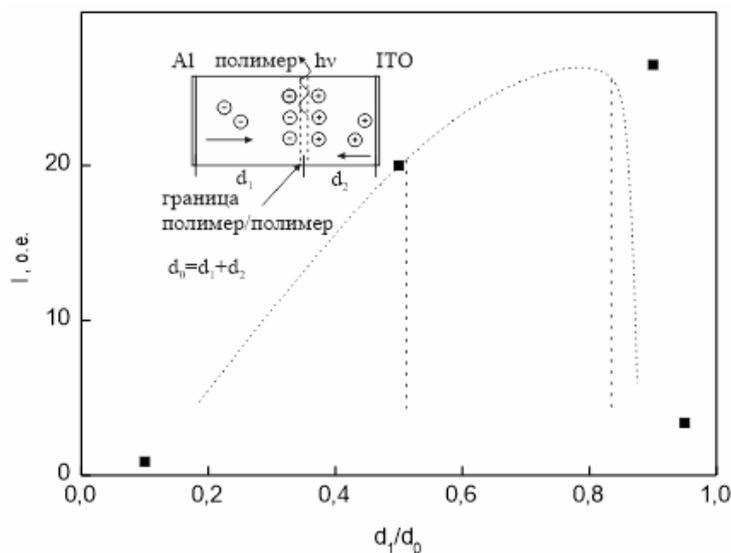


Рис. 3.31. Зависимость интенсивности ЭЛ от положения границы раздела полимер/полимер: 0-Al, 0.1-ИТО-ПДФ (~400 nm) + ПДФ (~40 nm)-Al, 0.5-ИТО-ПДФ (~200 nm)+ПДФ (~200 nm)-Al, 0.9- ИТО-ПДФ (~40 nm) +ПДФ (~400 nm)-Al, 0.95-ИТО-ПДФ (~20 nm) +ПДФ (~400 nm) –Al, 1-ИТО. На вставке показано схематичное изображение излучательной рекомбинации на границе раздела двух полимеров (штриховыми линиями обозначена граница раздела полимер/полимер).

Таким образом установлено, что:

1. Введение границы раздела полимер/полимер приводит к увеличению квантовой эффективности электролюминесценции (ЭЛ), что свидетельствует об усилении процесса излучательной рекомбинации электронов.

2. Перемещение границы раздела внутри полимерной пленки влияет на интенсивность ЭЛ, что подтверждает предположение о роли границы, как места локализации фронта рекомбинации.

3. Положение границы раздела при максимуме ЭЛ соответствует соотношению между подвижностями носителей заряда в полимере.

4. Создание границы раздела в полимерном материале, обладающем смешанной электронно-дырочной проводимостью, позволяет прогнозировать разработку новых типов светоизлучающих диодов.

3.4. Влияние химической структуры полимеров на транспорт носителей заряда вдоль границы раздела полимер/полимер

Большинство проведенных ранее исследований, направленных на изучение вклада границ раздела между органическими материалами, включая квантово-размерные слои в трехслойных структурах, не отвечают на один из фундаментальных вопросов: что из себя представляет граница раздела между слоями органических соединений, ограничиваясь формальными построениями вида потенциала вдоль оси координат направленной перпендикулярно границам разделам. Что в целом типично для стандартного подхода к полупроводниковым гетероструктурам при транспорте носителей заряда вдоль указанной выше оси. Однако было полезно выяснить природу электронных состояний, возникающих вдоль такой границы с учетом специфики химического строения полимерных соединений. Тем более, что в области неорганических интерфейсов подобные исследования проводятся и в таких структурах обнаружены оригинальные электронные состояния, представляющие большой интерес с точки зрения их полезных с прикладной точки зрения свойств. В качестве базового механизма формирования нового электронного состояния вдоль границы раздела был выбран

механизм поляризационного взаимодействия между поверхностями. При этом предполагалось, что Одна из поверхностей должна быть относительно поляризована. В то время, как другая должна быть более нейтральной. В этой модели поляризованный слой создает поле [128], которое можно в упрощенном виде представить:

$$\Delta = \frac{4\pi}{\epsilon} n P_0 \cos(\alpha), \quad (3.10)$$

где n – поверхностная концентрация диполей, P_0 – индивидуальный дипольный момент, α – угол направления дипольного момента относительно поверхности, ϵ – диэлектрическая проницаемость материала.

С точки зрения полимерных макромолекул такое поле на поверхности пленки может возникать в результате упорядочения боковых групп молекул. Это упорядочение известно и даже имеет свой термин «поверхностная щетка боковых групп». Давно показано, что подобное упорядочение полярных групп термодинамически выгодно и потому реализуется в природе. Следовательно, необходимо подобрать полимерные молекулы, имеющие в своей структуре боковые группы с заметным дипольным моментом. Также важно, чтобы по своей природе эти полимерные соединения не были проводящими. Иначе возможно шунтирование предполагаемых путей протекания тока через объем полимерных пленок. И важное технологическое свойство, которое должно быть присуще предполагаемым кандидатам на исследование это хорошие пленкообразующие свойства. Так как создание двумерной границы всегда сопряжено с генерацией вдоль поверхности пленки большого количества различных дефектов. А это может стать причиной нарушения двумерности границы.

Соединения класса полиариленфталидов полностью удовлетворяют сформулированным критериям отбора. В связи с этим, в качестве объектов исследования были выбраны полимеры, представленные на рисунке 3.32. Основные энергетические параметры исследованных полимеров представлены в таблице. Эти данные были квантово-химическими методами по схеме B3LYP в базисе 6-31G(d).

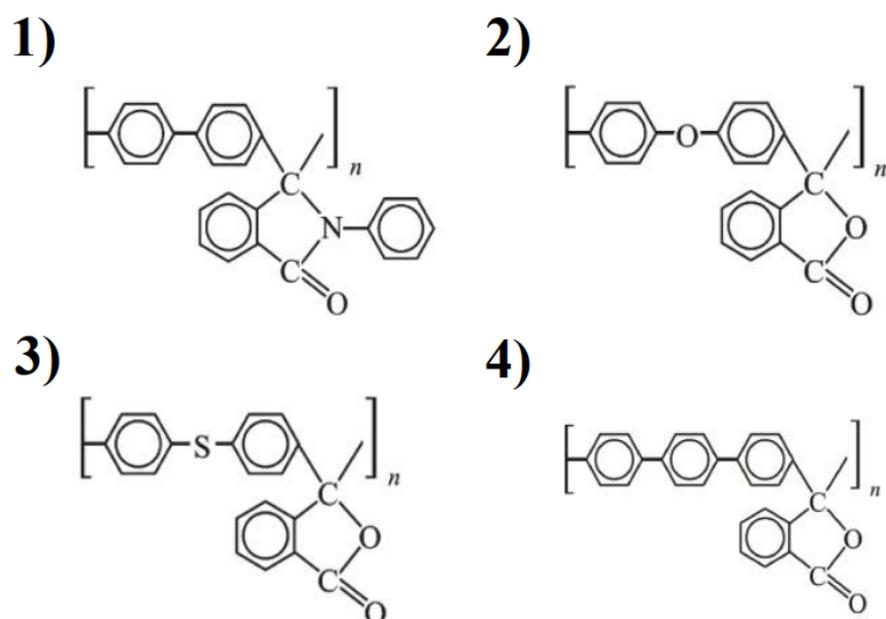


Рис. 3.32. Структурная формула 1) поли N-фенилдифениленфталимид; 2) полидифениленоксидфталид; 3) полидифениленсульфидфталид; 4) политерфениленфталид;

Таблица. 3.4. Основные энергетические параметры полимеров класса ПАФ, полученные методами квантово-химических расчетов B3LYP в базе 6- 31G(d)

№	D, D	$E_{HOMO}-E_{LUMO}$, eV	E_{Ion} , eV	χ , eV
1	5.60	4.72	6.43	1.71
2	4.37	4.58	6.15	1.57
3	4.45	4.42	6.14	1.72
4	5.65	4.49	6.22	1.73

Выбранные для исследования полимеры отличаются по структуре скелетной части молекулы и по химическому строению бокового функционального фрагмента. Такие различия позволяют варьировать параметры, входящие в формулу для поля поверхностной поляризации, что должно упростить анализ полученных результатов.

Проведение измерений было осуществлено на образцах, которые с геометрической точки зрения были одинаковыми. На рисунке 3.33 показана

геометрия экспериментальных образцов. Изготовление образцов проводили по описанной выше методике.

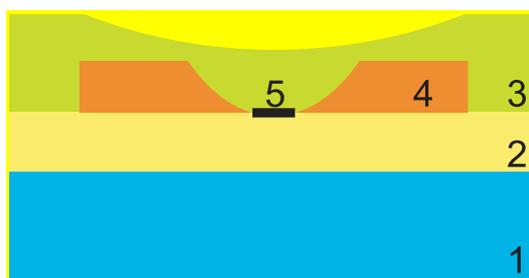


Рис. 3.33. Схематическое изображение экспериментального образца. 1 – подложка (стекло); 2 – первый полимерный слой; 3 – второй полимерный слой; 4 – медные электроды; 5 – исследуемая граница раздела полимер-полимер.

На рисунке 3.34 показаны типичные вольт-амперные характеристики измеренные вдоль границ раздела полимер-полимер в зависимости от температуры. Нелинейные ВАХ были проанализированы в рамках упрощенной инжекционной монополярной модели, которая описана выше. Среди полимеров наивысшее значение проводимости было получено для дифениленоксидфталида, наименьшее для терфениленфталида.

При температурах ниже 100 К, происходит линейаризация вольт-амперных характеристик (рис. 3.34).

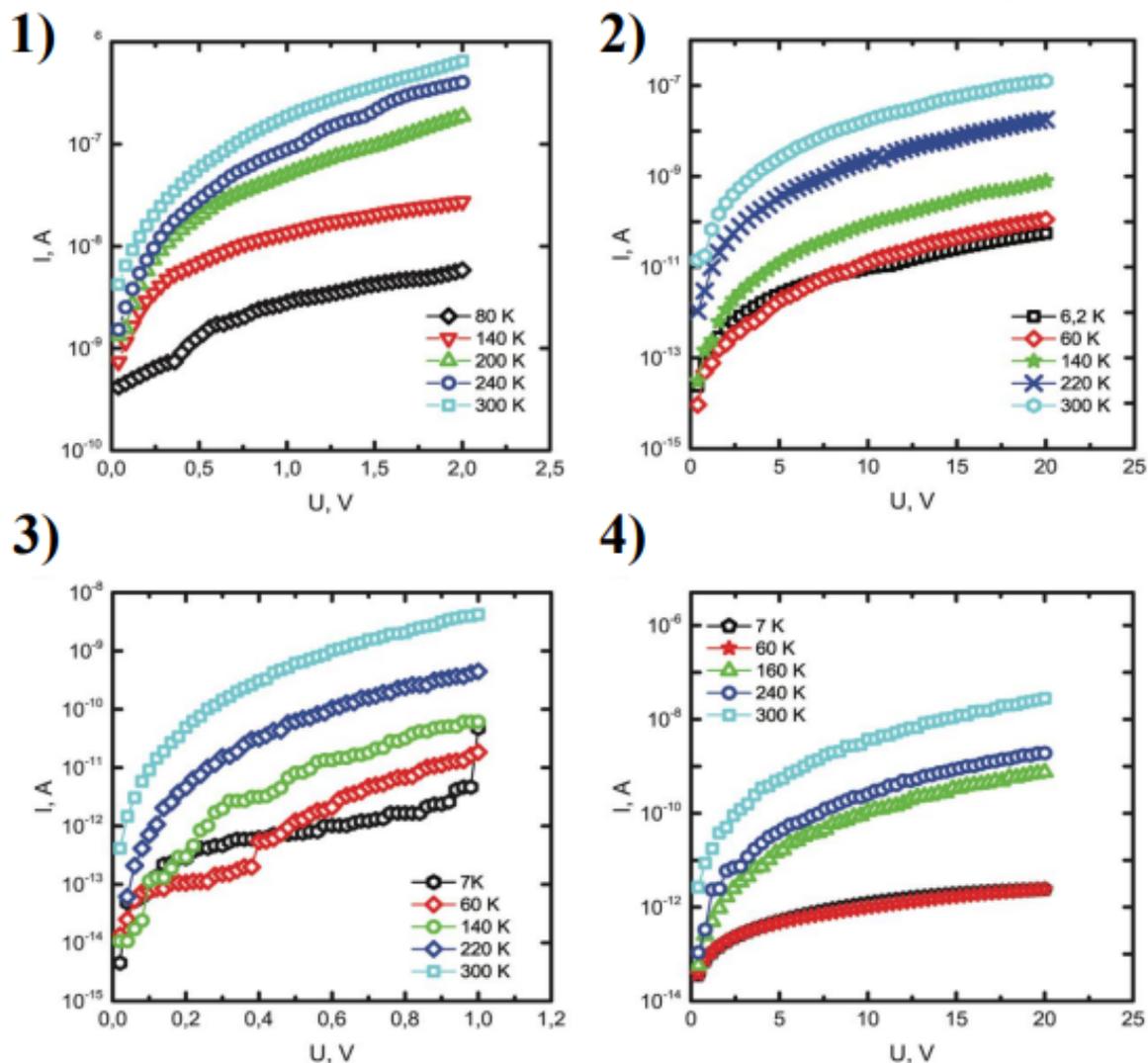


Рис.3.34. Типичные ВАХ, измеренные вдоль переходной области полимер/полимер:

- 1) поли N-фенилдифениленфталимид; 2) полидифениленоксидфталид; 3) полидифениленсульфидфталид; 4) политерфениленфталид.

На этих зависимостях прослеживаются линейные области с двумя разными наклонами к оси абсцисс.

По-видимому, зависимость от температуры носит экспоненциальный характер с разными энергиями активации при разных температурах. Возможно предположить, что присутствуют два механизма транспорта носителей заряда в разных интервалах. При низких температурах электропроводность практически не меняется.

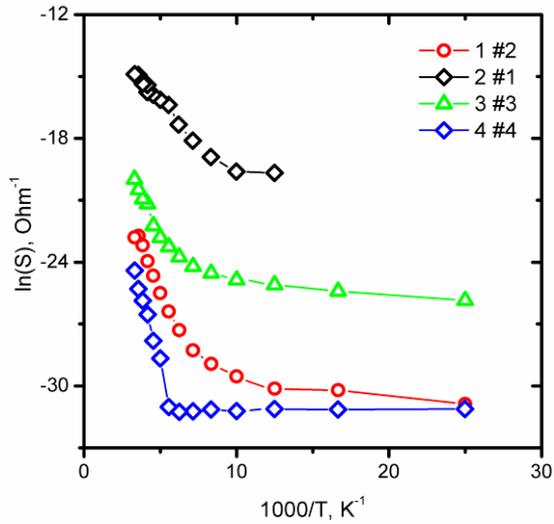


Рис. 3.35. Зависимости $\ln(S) - 1000/T$, перестроенные на основе данных, представленных на рис. 5 при $U = 1\text{В}$.

Анализ инжекционной модели применительно к полученным ВАХ при относительно высокой температуре позволил оценить параметры носителей заряда вдоль границы раздела полимер-полимер (рис. 3.36). Видно, что рост проводимости с увеличением температуры сопровождается увеличением подвижности носителей заряда. При этом равновесная концентрация носителей заряда практически не изменяется.

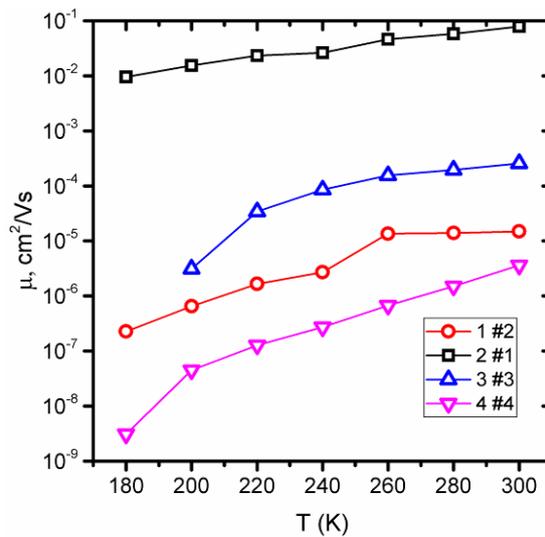


Рис. 3.36. Температурные зависимости подвижности (а) и равновесной концентрации носителей заряда (б) вдоль границ разделов, сформированных различными парами полиарилефталидов.

Результаты оценки изменения высоты потенциального барьера представлено на рисунке 3.37.

Анализ полученных результатов показал, что наибольшей проводимостью обладает интерфейс, созданный на основе полимера «1». Далее проводимость убывает в последовательности полимеров 2, 3, 4. (Нумерация полимерных образцов указана на рис. 3.32) Интересно, что в той же последовательности происходит уменьшение подвижности носителей заряда. Мало изменяется концентрация носителей заряда. Это хорошо объяснимо тем, что в расчете учитывается только концентрация равновесных носителей.

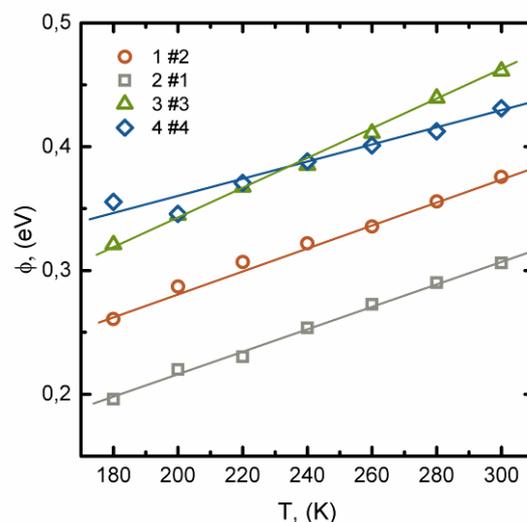


Рис. 3.37. Температурная зависимость высоты потенциального барьера контакта металл-интерфейс для рассмотренных структур.

Сопоставление таких параметров, как энергии LUMO и HOMO не показывают никаких корреляций с изменением электронных свойств вдоль границы раздела.

Было установлено, что электропроводность вдоль границы раздела коррелирует с параметром Δ , характеризующим величину поля поверхностной поляризации. « Δ » учитывает одновременно не только электронные параметры органических молекул (дипольный момент, обусловленный боковой функциональной группой), но и такие параметры, как поверхностную плотность

дипольных группировок и угол ориентации дипольного момента относительно нормали к поверхности.

Таблица 3.5. Основные энергетические и стереометрические параметры для расчета величины Δ и полученные значения

№	α , deg	L_1 , Å	L_2 , Å	ρL , nm ⁻¹	Δ , eV	($\mu \pm 18\%$) cm ² /Vs
1	17.5	5.4	8.5	1.2	0.19	$0.2 \cdot 10^{-1}$
2	46.6	10.9	8.2	1.2	-0.12	$0.8 \cdot 10^{-4}$
3	149.2	5.7	9.2	1.1	0.15	$0.5 \cdot 10^{-3}$
4	32.6	5.4	12.6	0.8	0.04	$0.4 \cdot 10^{-5}$

Из результатов оценок различных параметров структуры молекул и электронных свойств границы раздела (таблица 3.5.) видно, что электронные свойства наилучшим образом коррелируют с параметром дельта. Это параметр, который в неявном виде зависит от дипольного момента функциональных групп, ориентации дипольного момента, поверхностной плотности дипольных групп. Последнее непосредственно связано со строением макромолекул. Все эти параметры так или иначе отражены результирующим полем поверхностной поляризации [129].

Таким образом установлено, что:

1. Химическая структура полимеров сильно влияет на электронные свойства вдоль границы раздела двух полимерных слоев (проводимость, подвижность, концентрация носителей заряда, потенциальные барьеры).

2. Электронные параметры границы раздела двух полимерных диэлектриков хорошо коррелируют с таким параметром, как поверхностная поляризация полимерной пленки:

3. Параметр дельта может служить критерием отбора полимерных материалов при прогнозировании свойств границ раздела полимер/полимер.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Формование полимерных пленок на воздухе приводит к повышенной проводимости по сравнению с формованием в вакууме. Повышенная проводимость является следствием допирования полимерных молекул с кислородом воздуха, что приводит к повышенным подвижностям и концентрации носителей заряда и пониженным потенциальным барьерам на контакте металл/полимер. Предлагается учитывать факт влияния кислорода на транспорта носителей заряда на ПДФ при планировании и интерпретации результатов различных экспериментов и конструировании электронных приборов.

2. Установлено влияние положения границы раздела на увеличение электропроводности структуры металл/полимер/полимер/металл образца, приводящее к росту подвижности носителей заряда. Показано, что имеется максимум проводимости для конкретного положения границы раздела внутри пленки, обусловленного соотношением подвижностей электронов и дырок в полимере.

3. Электронные параметры границы раздела двух полимерных диэлектриков хорошо коррелируют с таким параметром, как поверхностная поляризация полимерных пленок:

$$\Delta = \frac{4\pi}{\epsilon} nP_0 \cos(\alpha)$$

4. Установлено, что граница раздела двух полимерных пленок изготовленная из одного и того же полимера, обладающего смешанным типом проводимости, может значительно увеличить вероятность излучательной рекомбинации экситонов в двухслойных органических светоизлучающих диодах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Nezakati, T. Conductive polymers: opportunities and challenges in biomedical applications / T. Nezakati, A. Seifalian, A. Tan, A. M. Seifalian // *Chemical reviews*. – 2018. – Vol. 118. – №. 14. – P. 6766-6843.
- [2] Heeger, A. J. Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials. / A. J. Heeger // *The Journal of physical chemistry B* – 2001. – Vol. 105. – №. 36. – P. 8475-8491.
- [3] Kanicki, J. Handbook of conducting polymers / J. Kanicki, T. A. Skotheim // *Dekker, New York*. – 1986. – Vol. 1 – P. 543.
- [4] Le, T. H. Electrical and electrochemical properties of conducting polymers / T. H. Le, Y. Kim, H. Yoon // *Polymers*. – 2017. – Vol. 9. – №. 4. – P. 150.
- [5] Lahti, P. M. Organic Electroluminescent Materials and Devices / P.M. Lahti // *Journal of the American Chemical Society*. – 1999. – Vol. 121. – №. 1. – P. 272.
- [6] Olmedo, L. Handbook of organic conductive molecules and polymers. / L. Olmedo, P. Hourquebie, F. Jousse // *John Wiley and Sons Ltd, New York*. – 1997.
- [7] Kohlman, R. S. Handbook of Conducting Polymers. / R. S. Kohlman – 1998. – P. 27-84.
- [8] Simkovich, G. Electrical conduction behavior of cementite, Fe₃C / G. Simkovich, M.C. Le // *Metallurgical transactions. A, Physical metallurgy and materials science*. – 1987. – Vol. 18. – №. 3. – P. 485-486.
- [9] MacDiarmid, A. G. Electrostatically-generated nanofibers of electronic polymers/ A. G. MacDiarmid // *Synthetic metals*. – 2001. – Vol. 119. – №. 1. – P. 27-30.
- [10] Bredas, J. L. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers / J. L. Bredas, G. B. Street // *Accounts of Chemical Research*. – 1985. – Vol. 18. – №. 10. – P. 309-315.
- [11] Roth, S. Solitons in polyacetylene / S. Roth, H. Bleier // *Advances in Physics*. – 1987. – Vol. 36. – №. 4. – P. 385-462.
- [12] Bajpai, M. Review on optical and electrical properties of conducting polymers/ M. Bajpai // *Indian Journal of Materials Science*. – 2016. – Vol. 2016.

- [13] Nollau, A. Controlled n-type doping of a molecular organic semiconductor: Naphthalenetetracarboxylic dianhydride (NTCDA) doped with bis (ethylenedithio)-tetrathiafulvalene (BEDT-TTF) / A. Nollau, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo // *Journal of Applied Physics*. – 2000. – Vol. 87. – №. 9. – P. 4340-4343.
- [14] Zhang, Y. Electron and hole transport in poly (fluorene-benzothiadiazole) / Y. Zhang, P. W. M. Blom // *Applied Physics Letters*. – 2011. – Vol. 98. – №. 14. – P. 143504.
- [15] Patil, A. O. Optical properties of conducting polymers / A. O. Patil, A. J. Heeger, F. Wudl // *Chemical Reviews*. – 1988. – Vol. 88. – №. 1. – P. 183-200.
- [16] Baughman, R. H. Structural basis for semiconducting and metallic polymer dopant systems / R. H. Baughman, J. L. Bredas, R. R. Chance, R. L. Elsenbaumer, L. W. Shacklette // *Chemical Reviews*. – 1982. – Vol. 82. – №. 2. – P. 209-222.
- [17] Yussuf, A. Synthesis and characterization of conductive polypyrrole: the influence of the oxidants and monomer on the electrical, thermal, and morphological properties / A. Yussuf, M. Al-Saleh, S. Al-Enezi, G. Abraham // *International Journal of Polymer Science*. – 2018. – Vol. 2018.
- [18] Su, W. P. Solitons in polyacetylene / W. P. Su, J. R. Schrieffer, A. J. Heeger // *Physical review letters*. – 1979. – Vol. 42. – №. 25. – P. 1698.
- [19] Borchert, H. Solar cells based on colloidal nanocrystals / H. Borchert // Cham, Switzerland: Springer – 2014. – Vol. 196.
- [20] Horovitz, B. Raman scattering from charge-density waves and application to polyacetylene / B. Horovitz, Z. Vardeny, E. Ehrenfreund, O. Brafman // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. – 1986. – Vol. 19. – №. 36. – P. 7291.
- [21] Wang, C. L. Localized Excitations in Competing Bond-Order-Wave, Charge-Density-Wave and Spin-Density Wave Systems / L. C. Wang, W. Z. Wang, G. L. Gu, Z. B. Su, L. Yu // *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 1994. – Vol. 256. – №. 1. – P. 903-908.
- [22] Pople, J.A. Bond alternation defects in long polyene molecules / J.A. Pople, S.H. Walmsley // *Molecular Physics*. – 1962. – Vol. 5. – P. 15-20.

[23] Mott, N.F. *Electronic Processors in Non-crystalline Materials* / N.F. Mott, E.A. Davis // Oxford: Clarendon Press. – 1971. – 438 pp.

[24] Mzenda, V. M. Conduction models in polyaniline: The effect of temperature on the current–voltage properties of polyaniline over the temperature range $30 < T \text{ (K)} < 300$ / V. M., Mzenda, S. A. Goodman, F. D. Auret // *Synthetic metals*. – 2002. – Vol. 127. – №. 1-3. – P. 285-289.

[25] Chandrasekhar, P. *Conduction Models for CPs* / P. Chandrasekhar // *Conducting Polymers, Fundamentals and Applications*. – Springer, Boston, MA, 1999. – P. 143-172.

[26] Enikolopyan, N. S. Anomalously low resistance of compressed dielectric thin films / N. S. Enikolopyan, A. Yuri, S. I. Berlin, V. A. Beshenko, Zhorin, S. Berggruen // *Pis' ma Zh. Eksp. Teor. Fiz. (Soviet JETP Letters)*. – 1981. – Vol. 33. – P. 508.

[27] Ениколопян, Н. С. Новое высокопроводящее состояние композиций металл–полимер / Н. С. Ениколопян, Ю. А. Берлин, С. И. Бешенко, В. А. Жорин. // *ДАН СССР, сер. Физ. химия*. – 1981. – Т. 258. – №. 6. – С. 1400-1403.

[28] Берлин, Ю. А. О возможном механизме аномально высокой проводимости тонких пленок диэлектриков / Ю. А. Берлин, Ю. А. С. И. Бешенко, В. А. Жорин, А. А. Овчинников, Н. С. Ениколопян // *ДАН СССР, сер. Физ. Хим.* – 1981. – Т. 83. – С. 1386-1390.

[29] Gutmann, F. *Organic Semiconductors* Wiley Interscience / F. Gutmann, L. E. Lyons – 1967.

[30] Holm, R. *Elektrische Kontakte/Electric Contacts Handbook*. / R. Holm, R., & Holm, E. // Springer: Berlin/Heidelberg – 1958.

[31] Holm, R. Preliminary Discussion Of Metal Contacts With Very Thin Films / R. Holm // *Zeit. fuer Technische Physik*. – 1931. – Vol. 12. – P. 663.

[32] Kreinina, G. S. Emission and conductivity of the capacitor type cathode / G. S. Kreinina, L. N. Selivanov, T. I. Shumskaya // *Radio Engineering and Electronics*. – 1960. – Vol. 5. – №. 8. – P. 1338-1341.

- [33] Mann, H. T. Electrical properties of thin polymer films. Part I. Thickness 500–2500 Å / H. T. Mann // *Journal of Applied Physics*. – 1964. – Vol. 35. – №. 7. – P. 2173-2179.
- [34] Ioffe, L. B., Millis A. J. Non-Fermi-liquid metals / L. B. Ioffe, A. J. Millis // *Physics-Uspekhi*. – 1998. – Vol. 41. – №. 6. – P. 595.
- [35] Emery, V. J. Highly conducting one-dimensional solids. / V. J. Emery – 1979.
- [36] Altshuler, B. L., Aronov A. G. Electron–electron interaction in disordered conductors / B. L. Altshuler, A. G. Aronov // *Modern Problems in condensed matter sciences*. – Elsevier. –1985. – Vol. 10. – P. 1-153.
- [37] Girvin, S. M., Prange R. The quantum Hall effect. / S. M. Girvin, R. Prange – 1987.
- [38] Loehneysen, H. V. Non-Fermi-liquid behaviour in the heavy-fermion system / H. V. Loehneysen // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1996. – Vol. 8. – №. 48. – P. 9689.
- [39] Arkhangorodskii, V. M. Superconductivity at room temperature in oxidized polypropylene / V. M. Arkhangorodskii, A. N. Ionov, V. M. Tuchkevich, I. S. Shlimak // *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*. – 1990. – Vol. 51. – P. 67.
- [40] Grigorov, L. N., Andrejev V. M., Smirnova S. G. New mechanism of the formation of superconductive ferromagnetic structures in elastomers without conjugation in the backbones/ L. N. Grigorov, V. M. Andrejev, S. G. Smirnova. // *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*. –1990. – Vol. 37. – №. 1. – P. 177-193.
- [41] Little, W. A. Superconductivity at room temperature / W. A. Little, // *Scientific American*. – 1965. – Vol. 212. – №. 2. – P. 21-27.
- [42] Keldysh, L. V. Superconductivity in nonmetallic systems / L. Keldysh, L. V. // *Soviet Physics Uspekhi*. – 1965. – Vol. 8. – №. 3. – P. 496.
- [43] Gunkel, F. Oxygen vacancies: The (in) visible friend of oxide electronics / F. Gunkel, D. V. Christensen, Y. Z. Chen, N. Pryds // *Applied physics letters*. – 2020. – Vol. 116. – №. 12. – P. 120505.

[44] Queisser, H. J., Haller E. E. Defects in semiconductors: some fatal, some vital / H. J. Queisser, E. E. Haller // *Science*. – 1998. – Vol. 281. – №. 5379. – P. 945-950.

[45] Pantelides, S. T. The electronic structure of impurities and other point defects in semiconductors / S. T. Pantelides // *Reviews of Modern Physics*. – 1978. – Vol. 50. – №. 4. – P. 797.

[46] Waser, R. Nanoionics-based resistive switching memories / R. Waser, M. Aono // *Nanoscience And Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals*. – 2010. – P. 158-165.

[47] Merkle, R. How is oxygen incorporated into oxides? A comprehensive kinetic study of a simple solid-state reaction with SrTiO₃ as a model material / R. Merkle, J. Maier // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2008. – Vol. 47. – №. 21. – P. 3874-3894.

[48] Ganduglia-Pirovano, M. V. Oxygen vacancies in transition metal and rare earth oxides: Current state of understanding and remaining challenges / M. V. Ganduglia-Pirovano, A. Hofmann, J. Sauer // *Surface science reports*. – 2007. – Vol. 62. – №. 6. – P. 219-270.

[49] De Souza, R. A. Oxygen diffusion in SrTiO₃ and related perovskite oxides / R. A. De Souza // *Advanced Functional Materials*. – 2015. – T. 25. – №. 40. – C. 6326-6342.

[50] Tufte, O. N. Electron mobility in semiconducting strontium titanate / O. N. Tufte, P. W. Chapman // *Physical Review*. – 1967. – Vol. 155. – №. 3. – P. 796.

[51] Salluzzo, M. Origin of interface magnetism in BiMnO₃/SrTiO₃ and LaAlO₃/SrTiO₃ heterostructures / M. Salluzzo, S. Gariglio, D. Stornaiuolo, V. Sessi, S. Rusponi, C. Piamonteze, G. M. De Luca // *Physical Review Letters*. – 2013. – Vol. 111. – №. 8. – P. 087204.

[52] Rischau, C. W. et al. A ferroelectric quantum phase transition inside the superconducting dome of Sr_{1-x}Ca_xTiO_{3-δ} // *Nature Physics*. – 2017. – Vol. 13. – №. 7. – C. 643-648.

[53] Li, D. Superconductivity in an infinite-layer nickelate / D. Li, K. Lee, B. Y. Wang, M. Osada, S. Crossley, H. R. Lee, Y. Cui, Y. Hikita, H. Y. Hwang // *Nature*. – 2019. – Vol. 572. – №. 7771. – P. 624-627.

[54] Grimaud, A. Activating lattice oxygen redox reactions in metal oxides to catalyse oxygen evolution / A. Grimaud, O. Diaz-Morales, B. Han, W. T. Hong, Y. L. Lee, L. Giordano, K. A. Stoerzinger, M. T. Koper, Y. Shao-Horn // *Nature chemistry*. – 2017. – Vol. 9. – №. 5. – P. 457-465.

[55] Garcia-Barriocanal, J. Colossal ionic conductivity at interfaces of epitaxial ZrO₂: Y₂O₃/SrTiO₃ heterostructures / J. Garcia-Barriocanal, A. Rivera-Calzada, M. Varela, Z. Sefrioui, E. Iborra, C. Leon, S. J. Pennycook, J. Santamaria // *Science*. – 2008. – Vol. 321. – №. 5889. – P. 676-680.

[56] Sanna, S. Enhancement of ionic conductivity in Sm-doped ceria/yttria-stabilized zirconia heteroepitaxial structures / S. Sanna, V. Esposito, A. Tebano, S. Licoccia, E. Traversa, G. Balestrino // *Small*. – 2010. – Vol. 6. – №. 17. – P. 1863-1867.

[57] Соболев, В. В. Собственные энергетические спектры соединений группы A₄B₆ / В. В. Соболев // Кишинев: Штиинца. – 1981.

[58] Ohtomo, A. A high-mobility electron gas at the LaAlO₃/SrTiO₃ heterointerface / A. Ohtomo, H. Y. Hwang // *Nature*. – 2004. – Vol. 427. – №. 6973. – P. 423-426.

[59] Reyren, N. Superconducting interfaces between insulating oxides / N. Reyren, S. Thiel, A. D. Caviglia, L. F. Kourkoutis, G. Hammerl, C. Richter, C. W. Schneider, T. Kopp, A. S. Ruetschi, D. Jaccard, M. Gabay // *Science*. – 2007. – Vol. 317. – №. 5842. – P. 1196-1199.

[60] Zhong, Z., Kelly P. J. Electronic-structure-induced reconstruction and magnetic ordering at the LaAlO₃| SrTiO₃ interface / Z. Zhong, P. J. Kelly // *EPL (Europhysics Letters)*. – 2008. – Vol. 84. – №. 2. – P. 27001.

[61] Caviglia, A. D. Electric field control of the LaAlO₃/SrTiO₃ interface ground state / A.D. Caviglia, S. Gariglio, N. Reyren, D. Jaccard, T. Schneider, M. Gabay, S. Thiel, G. Hammerl, J. Mannhart, J. M. Triscone // *Nature*. – 2008. – Vol. 456. – №. 7222. – P. 624-627.

- [62] Cen, C. Nanoscale control of an interfacial metal–insulator transition at room temperature / C. Cen, S. Thiel, G. Hammerl, C. W. Schneider, K. E. Andersen, C. S. Hellberg, J. Mannhart, J. Levy // *Nature materials*. – 2008. – Vol. 7. – №. 4. – P. 298-302.
- [63] Kirtley J. R., Mannhart J. When TTF met TCNQ // *Nature materials*. – 2008. – Vol. 7. – №. 7. – P. 520-521.
- [64] Alves, H. Metallic conduction at organic charge-transfer interfaces / H. Alves, A. S. Molinari, H. Xie, A. F. Morpurgo // *Nature materials*. – 2008. – Vol. 7. – №. 7. – P. 574-580.
- [65] Popović, Z. S., Satpathy S., Martin R. M. Origin of the two-dimensional electron gas carrier density at the LaAlO₃ on SrTiO₃ interface / Z. S. Popović, S. Satpathy, R. M. Martin // *Physical review letters*. – 2008. – Vol. 101. – №. 25. – P. 256801.
- [66] Nagakawa, N. Why some interfaces cannot be sharp / N. Nakagawa, H. Y. Hwang, D. A. Muller // *Nature Materials*. – 2006. – Vol. 5. – P. 204.
- [67] Pauli, S. A. Conducting interfaces between polar and non-polar insulating perovskites / S. A. Pauli, P. R. Willmott // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2008. – Vol. 20. – №. 26. – P. 264012.
- [68] Fischer, D. A. Functional group orientation in surface and bulk polystyrene studied by ultra soft X-ray absorption spectroscopy / D. A. Fischer, G. E. Mitchell, A. T. Yeh, J. L. Gland, J.L. // *Applied surface science*. – 1998. – Vol. 133. – №. 1-2. – P. 58-64.
- [69] Subramani, K. B. Enhanced Electroactive Response of Unidirectional Elastomeric Composites with High-Dielectric-Constant Fibers. / K. B. Subramani, E. Cakmak, R. J. Spontak, T. K. Ghosh // *Advanced Materials*. – 2014. – Vol. 26. – №. 18 – P. 2949-2953.
- [70] Krigbaum, W. R. Dipole moments of atactic and isotactic polystyrene / W. R. Krigbaum, A. Roig // *The Journal of Chemical Physics*. – 1959. – Vol. 31. – №. 2. – P. 544-545.
- [71] Salmeron Molina, M. Dipole moments of poly (N-vinylcarbazole) // *Macromolecules*. – 1984. – Vol. 17. – №. 12. – P. 2728-2731.

[72] Bunakov, A. A. Current-voltage characteristics of poly (diphenylenephthalide) thin films / A. A. Bunakov, A. N. Lachinov, R. B. Salikhov // *Technical Physics*. – 2003. – Vol. 48. – №. 5. – P. 626-630.

[73] Tameev, A. R. Mobility of charge carriers in thin poly (diphenylene phthalide) films / A. R. Tameev, A. V. Vannikov, A. N. Lachinov, R. B. Salikhov, A. A. Bunakov // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2005. – Vol. 79. – №. 12. – P. 2025-2028.

[74] Ishii, H. Energy level alignment and interfacial electronic structures at organic/metal and organic/organic interfaces / H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, K. Seki // *Advanced materials*. – 1999. – Vol. 11. – №. 8. – P. 605-625.

[75] Murdey, R. J. Charge injection barrier heights across multilayer organic thin films / R. J. Murdey, W. R. Salaneck // *Japanese journal of applied physics*. – 2005. – Vol. 44. – №. 6R. – P. 3751.

[76] Rajagopal, A. Energy level offset at organic semiconductor heterojunctions / A. Rajagopal, C. I. Wu, A. Kahn // *Journal of applied physics*. – 1998. – T. 83. – №. 5. – C. 2649-2655.

[77] Murdey, R. J. Interfacial charge injection barriers in organic light-emitting diodes: the effect of thin interlayers of organic donor-acceptor molecules TTF and TCNQ / R. J. Murdey, W. R. Salaneck // *Organic Light-Emitting Materials and Devices VIII*. – International Society for Optics and Photonics. – 2004. – Vol. 5519. – P. 125-132.

[78] Yaron, D. Nonlinear optical response of conjugated polymers: Essential excitations and scattering / D. Yaron // *Physical Review B*. – 1996. – Vol. 54. – №. 7. – P. 4609.

[79] Meng, H. F. Translationally invariant polarons in conjugated conducting polymers / H. F. Meng, C. M. Lai // *Physical Review B*. – 1997. – Vol. 55. – №. 20. – P. 13611.

[80] Vezie, M. S. Exploring the origin of high optical absorption in conjugated polymers / M. S. Vezie, S. Few, I. Meager, G. Pieridou, B. Ashraf // *Nature materials*. – 2016. – Vol. 15. – №. 7. – P. 746-753.

[81] Pikhtin, A. N. Infrared absorption in gallium phosphide / A. N. Pikhtin, D. A. Yaskov // *physica status solidi (b)*. – 1969. – Vol. 34. – №. 2. – P. 815-824.

[82] Petit, N. Analysis of infrared reflectivity of conducting polymers: example of camphor-sulphonic-acid-doped polyaniline / N. Petit, F. Gervais, P. Buvat, P. Hourquebie, P. Topart // *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*. – 1999. – Vol. 12. – №. 3. – P. 367-372.

[83] Золотухин, М.Г. Некоторые закономерности синтеза полиариленфталидов гомополиконденсацией *n*-(3-хлоро-3-фталидил)-бефинила / М. Г. Золотухин, В. А. Ковардаков, С. Н. Салазкин, С. Р. Рафиков // *Высокомолек. Соед.* – 1984. – Т.26а. – №6. – С. 1212-1217.

[84] Zolotukhin, M.G., Skirda V.D., Sedova E. A., Sundukov V. I., Salazkin S.N. / M. G. Zolotukhin, V. D. Skirda, E. A. Sedova, V. I. Sundukov, S. N. Salazkin // *Gelation in the homopolycondensation of 3-aryl-3-chlorophthalides*. // *Macromol. Chem.* – 1993. – Vol. 94. – № 2. – P. 543-549.

[85] Новоселов, И.В. Взаимодействие полиариленфталидов и их аналогов с иодом : специальность 01.04.07 «физика конденсированного состояния» : диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук / Новоселов Игорь Викторович ; ИОХ УНЦ РАН. Уфа – 1996. – 130 с. – Библиогр.: с. 50–80. – Текст : непосредственный.

[86] Салазкин, С.Н. Молекулярно-массовые характеристики полиариленфталида / С. Н. Салазкин, М. Г. Золотухин, В. Ковардаков, Л. В. Дубровина, Е. А. Гладкова, С. С. Павлова, С. Р. Рафиков // *Высокомолек. соед.* – 1987. – А29. - №7. – С. 1431-1436.

[87] Wu, C.R. The chemical and electronic structure of the conjugated polymer poly(3,3-phthalidyliden-4,4-biphenylilene) / C. R. Wu, N. Johansson Lachinov A.N., Stafstrom S., Kugler T., Rasmusson J., Salaneck W.R. // *Synth. Metals*. – 1994. – V. 67. – P. 125-128

[88] Johansson, N. A theoretical study of the chemical structure of the non-conjugated polymer poly (3, 3'-phthalidylidene-4, 4'-biphenylene) / N. Johansson, A.

Lachinov, S. Stafström, T. Kugler, W. R. Salaneck // *Synthetic Metals*. – 1994. – Vol. 67. – №. 1-3. – P. 319-322.

[89] Антипин, В. А. Электролюминесценция в тонких пленках полимеров, обладающих аномально высокой проводимостью / В. А. Антипин, И. Л. Валеева, А. Н. Лачинов // *Письма в ЖЭТФ*. – 1992. – Т. 55. – №. 9. – С. 526-529.

[90] Лачинов, А.Н. Электроника несопряженных полимеров: Электропроводящие полимеры / А. Н. Лачинов // *Вестник Академии наук РБ*. – 2005. – В. 10. – Т. 3. – С. 5.

[91] Ионов, А. Н. Сверхпроводящий ток в тонкой пленке полифталидилиденбифенилена / А. Н. Ионов, А. Н. Лачинов, Р. Ренч // *Письма в ЖТФ*. – 2002. – Т. 28. – №. 14. – С. 69-76.

[92] Lachinov, A. N. Electron emission from polymer films under electric-field influence / A. N. Lachinov, V. M. Kornilov, Y. M. Yumaguzin, E. E. Tchurlina // *Journal of the Society for Information Display*. – 2004. – Vol. 12. – P. 149-151.

[93] Лачинов, А. Н. Высокопроводящее состояние в тонких пленках полимеров / А. Н. Лачинов // *ЖЭТФ*. – 1992. – Т. 102. – С. 187–193.

[94] Лачинов, А. Н. Аномальная электронная неустойчивость полимеров при одноосном давлении / А. Н. Лачинов, А. Ю. Жеребов, В. М. Корнилов // *Письма в ЖЭТФ*. – 1990. – Т. 52. – Вып. 2. – С. 742–745.

[95] Lachinov, A. N. Thermostimulated switching in thin polymer films / A. N. Lachinov // *Synth. Metals*. – 1993. – Vol. 59. – P. 377–386.

[96] Ionov, A.N. Low-resistance state in polydiphenylenephthalide at low temperatures / A. N. Ionov, A. N. Lachinov, M. M. Rivkin // *Solid state communications*. – 1992. – V. 82. – P. 609–611.

[97] Emslie, A. G. Flow of a viscous liquid on a rotating disk / A. G. Emslie, F. T. Bonner, L. G. Peck // *Journal of Applied Physics*. – 1958. – Vol. 29. – №. 5. – P. 858-862.

[98] Sahu, N. Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review / N. Sahu, B. Parija, S. Panigrahi // *Indian Journal of Physics*. – 2009. – Vol. 83. – №. 4. – P. 493-502.

- [99] Bornside, D. E. Modeling of spin coating / D. E. Bornside, C. W. Macosko, L. E. Scriven // *Journal of imaging technology*. – 1987. – Vol. 13. – №. 4. – P. 122-130.
- [100] Yonkoski, R. K. Model for spin coating in microelectronic applications / R. K. Yonkoski, D. S. Soane // *Journal of applied physics*. – 1992. – Vol. 72. – №. 2. – P. 725-740.
- [101] Lawrence, C. J. Spin coating of non-Newtonian fluids / C. J. Lawrence, W. Zhou // *Journal of non-newtonian fluid mechanics*. – 1991. – Vol. 39. – №. 2. – P. 137-187.
- [102] Mun, R.P. The effects of polymer concentration and molecular weight on the breakup of laminar capillary jets / R. P. Mun, J. A. Byars, D. V. Boger, D.V. // *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. – 1998. – Vol. 74. – №. 1-3. – P. 285-297.
- [103] Omar, O. Resorcinol calixarenes (resorcarenes): Langmuir-Blodgett films and optical properties / O. Omar, A. K. Ray, A. K., Hassan, F. Davis // *Supramolecular Science*. – 1997. – Vol. 4. – №. 3-4. – P. 417-421.
- [104] Flack, W. W. A mathematical model for spin coating of polymer resists / W. W. Flack, D. S. Soong, A. T. Bell, D. W. Hess // *Journal of Applied Physics*. – 1984. – Vol. 56. – №. 4. – P. 1199-1206.
- [105] Lampert, M. A. *Current Injections in Solids* / M. A. Lampert, P. Mark // Academic Press. – 1970. – P. 351.
- [106] Schroder, D. K. *Semiconductor Material and Device Characterization* / Schroder D.K. – 3d edition, New Jersey: John Wiley & Sons Inc. – 2006. – 790 p.
- [107] Koch, N. Tuning the hole injection barrier height at organic/metal interfaces with (sub-) monolayers of electron acceptor molecules / N. Koch, S. Duhm, J. P. Rabe, S. Rentenberger, R. L. Johnson, J. Klankermayer, F. Schreiber // *Applied Physics Letters*. – 2005. – Vol. 87. – №. 10. – P. 101905.
- [108] Niederhausen, J. Tuning hole-injection barriers at organic/metal interfaces exploiting the orientation of a molecular acceptor interlayer / J. Niederhausen, P. Amsalem, J. Frisch, A. Wilke, A. Vollmer, R. Rieger, N. Koch // *Physical Review B*. – 2011. – Vol. 84. – №. 16. – P. 165302.

[109] Гадиев, Р. М. Влияние дипольного упорядочения на электрофизические свойства границы раздела двух органических диэлектриков / Р. М. Гадиев, А. Н. Лачинов, А. Ф. Галиев, Л. Р. Калимуллина, И. Р. Набиуллин // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2014. – Т. 100. – №. 4. – С. 276-280.

[110] Галиев, А. Ф. Влияние материала электрода на электронное переключение в структуре металл/полимер/металл / А. Ф. Галиев, А. А. Лачинов, Д. Д. Карамов, А. Н. Лачинов, А. Р. Юсупов, М. Ф. Киан // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2021. – № 6. – С. 68-74.

[111] Юсупов, А. Р. Влияние кислорода на электропроводящие свойства тонких пленок полимерного диэлектрика / А. Р. Юсупов, А. Н. Лачинов, Л. Р. Калимуллина, Р. М. Гадиев, Д. В. Никитина // Физика твердого тела. – 2019. – Т. 61. – №. 3. – С. 581-586.

[112] Киан, М. Ф. Влияние условий формирования тонких пленок полидифениленфталида на их электронные свойства / М. Ф. Киан, А. Н. Лачинов, А. Р. Юсупов, Г. Р. Алтыншина // Вестник Башкирского университета. – 2022. – Т. 27. – №. 1. – С. 85-91.

[113] Антипин, В. А. Фотолюминесценция полиарилефталидов. I. электронные спектры поглощения полидифениленфталида и полифлуорениленфталида / В. А. Антипин, С. Л. Хурсан // Вестник Башкирского университета. – 2014. – Т. 19. №. 2. – С. 403-410.

[114] Johansson, N. A theoretical study of the chemical and electronic structure of the conjugated polymer poly(3,3'-phthalidyliden-4,4'-biphenylilene) / N. Johansson, A. N. Lachinov, S. Stafstrom, W. R. Salaneck // Synthetic Metals. – 1994. – Vol .67. – №. 1-3. – P. 319-321.

[115] Антипин, В. А. Рекомбинационная люминесценция пленок полиарилефталидов. I. Электронные и оптические особенности полиарилефталидов / В. А. Антипин, Д. А. Мамыкин, А. Н. Лачинов, А. А.

Ковалёв, С. С. Остахов, С. Н. Салазкин, В. П. Казаков // Химия Высоких Энергий. – 2010. – Т. 44. – №. 4. – С. 340-344.

[116] Калимуллина, Л. Р. Физико-химия потенциальных барьеров на границе раздела металл/полиарилефталид : специальность 1.4.4 «Физическая химия» : диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук / Калимуллина Луиза Раяновна ; ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет». – Уфа, 2019. – 136 с. – Библиогр.: с. 64–117. – Текст : непосредственный.

[117] Mark, P. Space-Charge-Limited Currents in Organic Crystals / P. Mark, W. Helfrich // Journal of Applied Physics. – 1962. – Vol. 33. – №.1. – P. 205-215.

[118] Шишлов, Н. М. Инфракрасные спектры дифенилфталида и полидифениленфталида / Н. М. Шишлов, С. Л. Хурсан // Журнал структурной химии. – 2011. – Т. 52. – №. 2. – С. 284-296.

[119] Крайкин, В. А. Термоокисление и термогидролиз полиарилефталидов / В. А. Крайкин, С. И. Кузнецов, В. М. Лактионов, С. Н. Салазкин // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2002. – Т. 44. – №. 5. – С. 834-843.

[120] Грасси, Н. Деструкция и стабилизация полимеров / Н. Грасси, Д. Скотт // М.: Мир. – 1988. – С. 446.

[121] Эмануэль, Н. М. Химическая физика старения и стабилизация полимеров / Н. М. Эмануэль, А.Л. Бучаченко // в. М.: Наука. – 1982. – С. 368.

[122] Baldo, M. A. High-efficiency fluorescent organic light-emitting devices using a phosphorescent sensitizer / M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest // Nature. – Vol. 403. – P. 750-753.

[123] Baldo, M.A. Transient analysis of organic electrophosphorescence. II. Transient analysis of triplet-triplet annihilation / M. A. Baldo, C. Adachi, S. R. Forrest // Physical Review. – 2000. – Vol. 62. – P. 10967.

[124] Борисов, Б. А. Повышенная излучательная рекомбинация квантовых ям AlGaN, выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии / Б. А. Борисов, С. Н. Никишин, В. В. Курятков, В. И. Кучинский // Физика и техника полупроводников. – 2006. – Т. 40. – №. 4. – С. 460-463.

[125] Pommerehne, J. Efficient two layer leds on a polymer blend basis / J. Pommerehne, H. Vestweber, W. Guss, R. F. Mahrt, H. Bässler, M. Porsch, J. Daub // *Advanced Materials*. – 1995. – Vol. 7. – №. 6. – P. 551-554.

[126] Nikitenko, V. R. The overshoot effect in transient electroluminescence from organic bilayer light emitting diodes: Experiment and theory / V. R. Nikitenko, V. I. Arkhipov, Y. H. Tak, J. Pommerehne, H. Bässler, H. H. Hörhold // *Journal of applied physics*. – 1997. – Vol. 81. – №. 11. – P. 7514-7525.

[127] Лачинов, А.Н. Электрофизические свойства вдоль границы раздела двух полимерных пленок полиметилметакрилата / А. Н. Лачинов, Г. Р. Алтыншина, Г. Ш. Байбулова, М. Ф. Киан, А. Р. Юсупов // *Физика твердого тела*. – 2021. – Т. 63. – №. 4. – С. 554-558.

[128] Kronik, L. Surface photovoltage phenomena: theory, experiment, and applications / L. Kronik, Y. Shapira // *Surface science reports*. – 1999. – Vol. 37. – №. 1-5. – P. 1-206.

[129] Yusupov, A. R. Effect of polymer structure on the transport properties along the polymer/polymer interface / A. R. Yusupov, R. M. Gadiev, A. N. Lachinov, V. M. Kornilov, L. R. Kalimullina, A. F. Galiev, M. Kian, S. N. Salazkin // *Synthetic Metals*. – 2021. – Vol. 274. – P. 116733.