

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное научное учреждение  
Уфимский федеральный исследовательский центр  
Российской академии наук (УФИЦ РАН)  
Институт физики молекул и кристаллов – обособленное структурное  
подразделение Федерального государственного бюджетного научного  
учреждения Уфимского федерального исследовательского центра  
Российской академии наук (ИФМК УФИЦ РАН)

На правах рукописи

Галиев Азат Фаатович

**ПЕРЕНОС ЗАРЯДА И ЭФФЕКТЫ ЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ  
В ПЛЕНКАХ ПОЛИДИФЕНИЛЕНФТАЛИДА**

Специальность 1.3.8 (01.04.07) – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физико-математических наук, профессор  
Алексей Николаевич Лачинов

Уфа – 2021

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
Глава I. ПЕРЕНОС ЗАРЯДА В ОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ.....	9
1.1. Особенности переноса заряда в органических материалах .....	9
1.1.1. Электроны в органических материалах .....	9
1.1.2. Закон Чайлда-Ленгмюра .....	13
1.2. Инжекционные токи на границе раздела металл/полимер.....	15
1.2.1. Барьер Шоттки на границе раздела металл/полимер .....	15
1.2.2. Изменение работы выхода электрона при наличии тонкой прослойки .	18
1.2.3. Влияние морфологии переходной области металл/полимер.....	19
1.2.4. Влияние дипольной ориентации органических молекул.....	21
1.2.5. Влияние допирования .....	23
1.3. Эффекты переключения .....	26
1.3.1. Пьезорезистивный эффект .....	26
1.3.2. Влияние деформации органического материала на перенос заряда в структуре металл/полимер .....	28
1.3.3. Влияние деформации металла на перенос заряда в структуре металл/полимер.....	31
1.3.4. Эффекты переключения в диэлектрических материалах.....	32
1.4. Структуры металл/полимер/металл (полупроводник).....	34
1.4.1. Методы создания устройств органической электроники.....	34
1.4.2. Органические материалы в устройствах органической электроники ....	36
1.4.3. Особенности переноса заряда в структуре металл/полимер/металл (полупроводник) .....	39
1.4.4. Особенности переноса заряда вдоль границы раздела полимер/полимер .....	42
Глава II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	46
2.1. Объекты исследования .....	46
2.1.1. Физико-химические свойства полидифениленфталида .....	46
2.1.1. Изготовление образцов .....	47
2.2. Методика проведения электрофизических измерений.....	49
2.2.1. Измерение вольтамперных характеристик.....	49
2.2.2. Четырехзондовый метод измерения проводимости .....	50
2.2.3. Методика проведения деформационных измерений.....	51
2.2.4. Методика измерения интенсивности электролюминесценции .....	54
2.3. Атомно-силовое исследование полимерных пленок .....	55
2.3.1. Методика проведения атомно-силовых исследований .....	55
2.3.2. Морфология полимерных пленок на гидрофобных подложках.....	57
2.3.3. Морфология полимерных пленок на гидрофильных подложках.....	59

2.3.4. Исследование надмолекулярного строения полимерных пленок .....	61
2.4. Квантово-химическое моделирование молекулярного строения .....	63
2.5. Учет погрешностей измерений.....	66
Глава 3. ЭЛЕКТРОННОЕ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЕ В ПЛЕНКАХ	
ПОЛИДИФЕНИЛЕНФТАЛИДА.....	69
3.1. Зависимость электронного переключения от материала электрода при переключении давлением.....	69
3.2. Толщинная зависимость электронного переключения.....	77
3.3. Измерение проводимости структуры металл/полимер/металл четырехзондовым методом.....	80
3.4. Изменение потенциального барьера металл/полимер при упругой деформации .....	85
3.5. Изменение потенциального барьера металл/полимер при упругой и неупругой деформации сгибанием .....	90
3.6. Изменение потенциального барьера металл/полимер при деформации растяжением .....	92
3.7. Обсуждение результатов и выводы .....	97
Глава 4. ПЕРЕНОС ЗАРЯДА И ЭФФЕКТЫ ЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ В ДВУХСЛОЙНЫХ СТРУКТУРАХ .....	100
4.1. Влияние дипольного упорядочения на электронные свойства вдоль границы раздела полимер/полимер .....	103
4.2. Влияние электронной структуры полимеров на свойства границы раздела полимер/полимер .....	107
4.3. Излучательная рекомбинация в однослойных и двухслойных структурах	118
4.4. Обсуждение результатов и выводы .....	124
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ .....	127
Список литературы .....	129

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность.** Наряду с активными исследованиями полупроводниковых и металлоподобных органических материалов, такими как электропроводящие полимеры, вызывают интерес аномальные эффекты переноса заряда в тонких слоях металлических оксидных пленок, а также органических диэлектриков. В тонких, не превышающих десятки микрон, пленках различных полимеров, таких как, полипропилен, полиимид, полипропилен и других, наблюдаются явления, связанные с фазовым переходом из диэлектрического в высокопроводящее состояние (ВПС).

В пленках класса полиарилефталидов, было обнаружено, что такой переход может быть инициирован внешними физическими воздействиями: механическое давление, температура, магнитное и электрическое поля и другие. Несмотря на то, что механизмы проводимости пленок некоторых представителей этого класса несопряженных полимеров, в диэлектрическом и предпереходном состояниях изучены достаточно хорошо, состоянию с высокой проводимостью было уделено недостаточно внимания. В частности, не выясненным остается связь между химической структурой полимера, надмолекулярной организацией и электрофизическими свойствами пленок; влияние барьерных эффектов на границах раздела металл/полимер на процессы переноса заряда; характеристики состояния с высокой проводимостью. Кроме того, регистрация изменения эффективной работы выхода металла вследствие фазовых переходов, а также протекания упругих и неупругих деформаций открывает новое направление диагностики состояния металлов.

В различных гетероструктурах вдоль границы раздела двух атомарно гладких слоев проводников, полупроводников и диэлектриков наблюдается целый ряд особенностей, таких как, высокотемпературная сверхпроводимость границы раздела и высокая подвижность носителей заряда, как следствие электрон-фононного взаимодействия и наличия квазидвумерного электронного газа на границе раздела. Вдоль границы раздела пленок органических диэлектриков полиарилефталидов также формируется слой, обладающий необычными

электронными свойствами. Проводимость границы раздела на несколько порядков выше объемной проводимости, наблюдается высокая подвижность носителей заряда вдоль границы раздела, которой можно управлять в широких пределах внешним воздействием, например, фотовозбуждением или относительно небольшим поперечным электрическим полем (полевой эффект).

Таким образом, весьма актуальной является задача исследования транспортных свойств тонких пленок полиарилеифталидов содержащих границы раздела металл/полимер и полимер/полимер.

**Целью работы является** исследование особенностей переноса заряда в тонких полимерных пленках, включающих в себя границы раздела типа полимер/металл и полимер/полимер.

**В ходе работы были решены следующие задачи:**

1. Исследование морфологических особенностей формирования полимерных пленок, границ раздела полимер/полимер и полимер/металл.
2. Исследование переноса заряда в полимерных пленках в условиях перехода «диэлектрик-проводник».
3. Исследование особенностей переноса заряда вдоль границы раздела полимер/полимер.
4. Исследование зависимости величины потенциального барьера от граничных условий перехода металл/полимер

**Научная новизна.**

Методами атомно-силовой микроскопии установлена природа зависимости надмолекулярного строения пленок полидифениленфталида (ПДФ) от толщины пленок. Обнаружена область, в которой происходит переход от глобулярного строения к агрегатному.

Экспериментально доказана металлоподобная температурная зависимость проводимости тонких пленок полидифениленфталида и оценена ее величина четырехзондовым методом в полимерной пленке толщиной менее 1 мкм.

Установлена роль границы раздела полимер/полимер в излучательной рекомбинации экситонов, обнаружена экстремальная зависимость эффективности этого процесса от положения границы раздела внутри пленки.

Доказано влияние поверхностной поляризации полимерного слоя на уровень проводимости вдоль границы раздела полимер/полимер.

#### **Защищаемые положения.**

1. Субмикронные пленки ПДФ в высокопроводящем состоянии обладают металлическим типом проводимости вплоть до температур  $\sim 5,4$  К.
2. Электропроводность и параметры электронного переключения субмикронных пленок ПДФ зависят от толщины полимерной пленки, эффективной работы выхода контактирующего металла и давления. Указанные параметры влияют на высоту потенциального барьера на границе металл/полимер, подвижность носителей заряда и слабо влияют на изменение концентрации собственных носителей заряда.
3. Высокая электропроводность и подвижность носителей заряда вдоль границы раздела полимер/полимер обусловлена возникновением квазидвумерного электронного газа (КДЭГ) и зависят от поверхностной поляризации полимерного слоя, сформированной функциональными дипольными группами полимерной молекулы. При двойной инжекции КДЭГ может локализовать фронт рекомбинации экситонов, что приводит к значительному увеличению эффективности излучательной рекомбинации.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Результаты работы позволили установить особенности переноса заряда в области границ раздела металл/полимер и полимер/полимер и взаимосвязь с электрофизическими характеристиками металла и полимера. Выявленные особенности позволяют получать наиболее эффективные структуры для электронных элементов с управляемым электронным переключением, элементов фотоники и нанофотоники, устройств диагностики механических воздействий и их последствий для металлов.

**Методология и методы исследования.** В работе применялись теоретические и экспериментальные методы исследования. Морфологические особенности объектов были исследованы методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Измерения вольтамперных характеристик (ВАХ), вольт-яркостных характеристик (ВЯХ), сопротивления и проводимости производились с применением автоматизированных измерительных установок. Низкотемпературные измерения производились на установке Janis с источником-измерителем Keithley 2400.

**Достоверность полученных результатов.** Достоверность полученных результатов была обеспечена использованием высокотехнологичного оборудования на всех этапах исследований. Результаты по морфологическим характеристикам подтверждаются многократным исследованием на различных микроскопах: ФемтоСкан ЦПТ, Некст НТ-МДТ, СММ-2000-15Е. Достоверность низкотемпературных измерений подтверждается проведением измерений на тестовых образцах в установке Janis, источником-измерителем Keithley 2400. Результаты работы многократно обсуждались на конференциях различного уровня, на которых подтверждено, что они не противоречат известным экспериментальным и теоретическим представлениям.

**Апробация работы.** Результаты работы были представлены на девяти международных и российских конференциях. В частности, 5-ая международная конференция по молекулярной электронике Гренобль, Франция, 2010, Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем», Яльчик 2011 г.; Всероссийская конференция «Фотоника органических и гибридных наноструктур», Черноголовка 2011 г.; Актуальные проблемы нано- и микроэлектроники сборник тезисов докладов III Всероссийской научной молодежной конференции 2015, Всероссийская конференция-школа с международным участием «Электронные, спиновые и квантовые процессы в молекулярных и кристаллических системах». Уфа 2019.

**Личный вклад автора.** Автор участвовал в постановке задач, самостоятельно разработал структуры 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, 4 главы, основные выводы и список цитируемой литературы, включающий 211 источников, изложена на 152 страницах, включает 65 рисунков и 4 таблицы.

## Глава I. ПЕРЕНОС ЗАРЯДА В ОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ

### 1.1. Особенности переноса заряда в органических материалах

#### 1.1.1. Электроны в органических материалах

Свойства диэлектрических материалов могут быть значительно изменены, путем допирования [1, 2], генерацией дополнительных носителей заряда оптическим излучением [3-6], а также, воздействием электрического поля, можно добиться инжекции носителей заряда [7-10]. В таких случаях, электрофизические свойства диэлектрических, в частности органических материалов, таких, как полимерные пленки, могут быть значительно изменены, до приобретения полупроводниковых свойств, или свойств проводника. В частности, в результате инжекции носителей заряда, могут быть значительно увеличены подвижности носителей заряда в диэлектрике [7-10]. Пренебрегая крайне низкой собственной проводимостью, электропроводность органических диэлектрических материалов будем рассматривать в совокупности указанных методов генерации носителей заряда. Ввиду отсутствия четкого разделения между полупроводниковыми и диэлектрическими органическими материалами, важным представляется оперирование зонной теорией.

Для органических материалов, в кристаллической фазе, характерны определенные энергетические состояния [12]. Описание этих состояний допустимо связать с теорией кристаллического строения твердого тела и можно рассмотреть с точки зрения слабого взаимодействия между молекулами. Рассмотрим упорядоченную органическую структуру с малыми молекулами, в узлах кристаллической решетки которой находятся отдельные молекулы, с радиус-вектором  $r_n$ . Тогда сумма дискретных потенциальных взаимодействий между молекулами будет равно потенциальной энергии отдельного электрона  $W(r)$ . Так как сильное взаимодействие преобладает над суммарной энергией

слабого взаимодействия, в таком кристалле, электрон будет связан с молекулой. А волновая функция электрона будет определяться как суперпозиция всех волновых функций  $\varphi(r-r_n)$ :

$$\Psi(r) = \sum_n b_n \varphi(r-r_n) \quad (1.1)$$

К примеру, энергетические зоны в классических полупроводниках, обусловленные введением донорных или акцепторных примесей, хорошо описаны в рамках представлений о сильном и слабом взаимодействии [13].

Совокупность волновых функций отдельных электронов, в свою очередь, приводит к делокализации энергетических состояний, что, при большом числе электронов приводит к размытию локальных уровней и возникновению энергетической зоны. Ширину этой зоны, возможно определить с помощью интеграла перекрытия волновых функций для двух соседних узлов кристаллической решетки. Вследствие нахождения электронов в потенциальной яме с высотой стенок  $U$ , величина интеграла перекрытия  $I$ , будет убывать по экспоненте, с увеличением расстояния до электрона. А с увеличением параметра локализации  $\gamma a_0$  будет наблюдаться экспоненциальный рост (1.2):

$$I = I_0 \exp(-\gamma a_0) \quad (1.2)$$

Из уравнения (1.2) для малых значений коэффициента  $k$  следует:

$$E \approx -6I + I a_0^2 k^2 \equiv -6I + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (1.3)$$

Эффективная масса носителей заряда отсюда:

$$m = \frac{\hbar^2}{(2I a_0^2)} \quad (1.4)$$

Типичные значения параметра локализации в органических материалах составляют  $\gamma a_0 = 5$ , а интеграл перекрытия  $I = 0.01$  эВ. То есть, возникает узкая зона, движение носителей зарядов по которой невозможен. Вследствие этого, в органических материалах, как правило, наблюдается не зонный транспорт, а прыжковый, связанный с небольшими колебаниями узлов кристаллической решетки (при комнатной температуре). Прыжковый механизм транспорта

осуществляется за счет туннельных переходов между соседними узлами кристаллической решетки, посредством электрон-фононного взаимодействия [14, 15]. Так как органическим материалам также присуще аморфное строение, транспорт носителей заряда также затрудняется [15]. В то же время, ввиду слабого межмолекулярного взаимодействия, в отличие от классических полупроводников, зонная теория для полупроводников не может быть напрямую перенесена для описания проводимости органических материалов. Следовательно, важное значение приобретает строение органических материалов, начиная от химической структуры и ориентации в пространстве [12], заканчивая межмолекулярным взаимодействием и строением переходной области металл/полимер в реальных структурах [16, 17].

Основой органических молекул являются связи между атомами углерода [18]. Между атомами вещества возникает  $\delta$  - связь, когда электронная плотность симметрично относительно соединительной линии, проведенной между двумя атомами. Когда электронная плотность симметрична относительно плоскости молекулы, возникает  $\pi$ -связь. Образующие её  $\pi$ -сопряжённые электроны, делокализованы в области всей органической молекулы. Обе эти связи могут быть как одинарными, так и двойными, например, такое наблюдается в бензольном углеродном кольце. Кроме кольцевых соединений, двойные связи широко распространены в так называемых сопряженных полимерах ( $\pi$ -связи). Длина связей обычно составляет величину от 1,3 до 1,8 Å [18, 19].

Наличие дополнительных атомов и боковых групп в макромолекулах полимеров обуславливает наличие дипольного момента молекул. Дипольные моменты органических молекул могут достигать значительных величин до 6-7 Д. Кроме собственного дипольного момента, макромолекул, дополнительный момент может быть создан за счет индуцированного дипольного момента  $p_{\text{инд}}$ , связанного с инжектированными носителями заряда:

$$p_{\text{инд}} = \varepsilon_0 \alpha E, \quad (1.5)$$

где  $\alpha$  молекулярная поляризуемость. Поляризуемость наблюдается вследствие деформации электронной плотности молекулы полем и в виду поворота собственного дипольного момента молекулы вдоль поля [18].

Поскольку уровень энергии избыточного электрона определяется сродством полимера к электрону, то присоединение такого электрона к макромолекуле органического вещества может быть энергетически выгодно [20]. Инжектированный заряд создает индуцированный дипольный момент, вследствие чего:

$$I_G - I_C = A_C - A_G, \quad (1.6)$$

где  $I_G$ ,  $I_C$  и  $A_G$ ,  $A_C$  – потенциалы ионизации и энергии сродства к электрону для отдельных молекул.

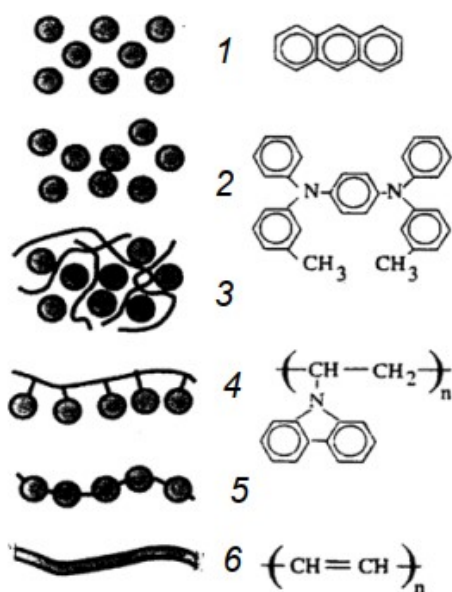


Рис. 1.1. Основные классы органических соединений и структурные формулы типичных представителей: 1 – кристаллы; 2 –стёкла; 3 – полимеры с допантами в виде низкомолекулярных веществ; 4 – полимеры, содержащие разветвленные боковые группировки, выступающие в качестве активных центров захвата и транспорта носителей заряда; 5 – полимеры, содержащие активные элементы в главной цепи; 6 – полимеры с сопряженными связями.

В этой связи, органические материалы можно классифицировать по значению электронов (дырок), в электропроводности таких материалов [21], (рис.

1.1). Общими для указанных типов органических соединений являются следующие:

1. Аморфная структура. Представленные органические вещества различаются степенью кристалличности, наличием примесей и дефектов, боковых разветвлений, приводящих к нарушению кристалличности [21].

2. Туннельный механизм переноса заряда по прыжковым центрам (перколяционный транспорт) [8].

3. Все рассматриваемые органические структуры, являются хорошими диэлектриками. Высокая проводимость в данных материалах наблюдается в случае допирования [1, 2], фотоиндуцированной генерации [3-6], инжекции носителей заряда [7-10].

### 1.1.2. Закон Чайлда-Ленгмюра

Классический закон Чайлда–Ленгмюра [22, 23] определяет максимальную плотность тока, которую можно получить в вакуумном диоде, с учетом ограничения, наложенного уравнением Пуассона, то есть ввиду ограничения величины тока пространственным зарядом электронов:

$$\nabla^2 \phi = \frac{\rho}{\varepsilon_0}, \quad (1.7)$$

где  $\phi$  потенциал,  $\rho$  - плотность заряда, а  $\varepsilon_0$  - диэлектрическая постоянная. Для описания проводимости, в котором участвует только один тип зарядов, можно воспользоваться выражением для плотности тока  $J$ :

$$J = \rho v, \quad (1.8)$$

где  $v$  – скорость движения носителей заряда, связанная с пространственным распределением заряда  $\rho$ . Зная такие внешние параметры, как приложенное напряжение  $V_g$  и расстояние от катода до анода  $D$ , из уравнений (1.7) и (1.8) получим закон Чайлда–Ленгмюра для плотности тока:

$$J_{\text{чл}} = \frac{4\sqrt{2}}{9} \varepsilon_0 \sqrt{\frac{e}{m}} \frac{V_g^{\frac{3}{2}}}{D^2}. \quad (1.9)$$

Уравнение (1.9) определяет максимальную плотность тока, установившуюся в одномерном плоском вакуумном зазоре  $D$  при напряжении на зазоре  $V_g$ , при условии, что поперечное магнитное поле равно нулю, предполагая, что носители заряда имеют начальную скорость, равную нулю. Для других геометрических форм катода и анода, в частности, для цилиндрической, уравнение (1.9) будет иметь несколько иной вид [24].

Нулевой потенциал на катоде будет в том случае (рис. 1.2), когда возле анода нет пространственного заряда. В этом случае, распределение потенциала соответствует сплошной линии на рисунке 1.2. Дальнейшее увеличение интенсивности эмиссии электронов, приводит к появлению отрицательного потенциала возле катода (пространственно-ограниченный заряд), который, в свою очередь, ограничивает эмиссию электронов. Подобное распределение потенциала, и ограничение максимальной плотности тока наблюдается независимо от материала или температуры катода.

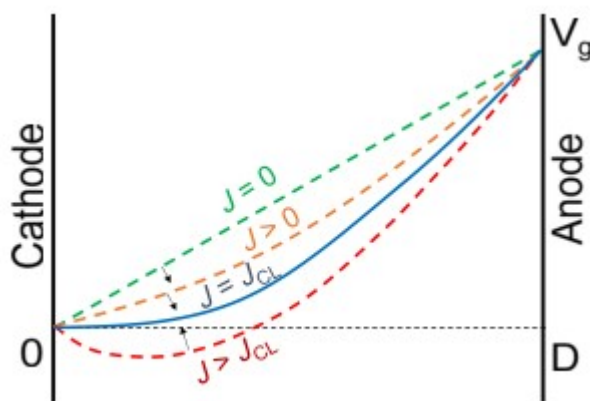


Рис. 1.2. Распределение потенциала в вакуумном зазоре

Следовательно, закон Чайлда-Ленгмюра может быть применен не только для описания электронной эмиссии в вакуумном диоде, но и для описания инжекции носителей заряда в твердое тело. В этом случае, плотность тока также ограничивается пространственным зарядом согласно уравнению Пуассона (1.7). Однако следует учитывать также столкновения электронов с атомами твердого

тела, вследствие чего, движение инжектированных зарядов описывается скоростью дрейфа, определяемой как:

$$v = \mu \frac{V_g}{D}, \quad (1.10)$$

где  $\mu$  - подвижность электронов. В этом случае, из уравнений (1.9) и (1.10), получим максимальную плотность тока:

$$J_{MГ} = \frac{9}{8} \mu \varepsilon_0 \frac{V_g^2}{D^3}. \quad (1.11)$$

Это уравнение, называемое законом Мотта–Гёрни [25], позволяет определить плотность инжекционных токов в твердых телах.

## 1.2. Инжекционные токи на границе раздела металл/полимер

### 1.2.1. Барьер Шоттки на границе раздела металл/полимер

В синтезированных в последние годы органических полупроводниках наблюдается высокая подвижность носителей заряда [26-30] более  $10 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}^{-1}$  для кристаллического состояния и  $2 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}^{-1}$  для аморфного состояния [26]. Транзисторы на основе таких органических материалов, приближаются по своим параметрам к аналогам на поликристаллическом кремнии [26-30]. Учитывая морфологические особенности строения органических материалов в аморфном состоянии, остается потребность в улучшении параметров инжекции носителей заряда в переходе металл/полимер [30-31]. Инжекция зарядов в монокристаллических кремниевых МОП-транзисторах осуществляется путем туннелирования от металлического контакта к сильно легированному объему кремния [13], что обуславливает наличие омического контакта перехода металл/полупроводник. Однако для новых типов полевых транзисторов, таких как органические, металлооксидные и полевые транзисторы на основе углерода, контактное сопротивление  $R_k$  относительно велико, например, порядка  $100 \text{ Ом} \cdot \text{см}$

по сравнению с Si МОП-транзистором, где  $R_k$  менее 0,1 Ом·см [32]. Следовательно, уменьшение контактного сопротивления должно приводить к улучшению характеристик органического МОП-транзистора.

С точки зрения термоэлектронной эмиссии или туннельного механизма, плотность тока инжекции заряда на переходе металл/полимер (полупроводник) определяется как:

$$J = J_0 \left( \exp\left(\frac{qV_a}{kT}\right) - 1 \right), \quad (1.12)$$

где  $V_a$  – напряжение, приложенное к переходу,  $J_0$  – плотность тока, определяемая величиной барьера Шоттки  $\phi_b$ ,  $T$  – абсолютная температура,  $k$  – постоянная Больцмана,  $q$  – заряд электрона. В рамках модели термоэлектронной эмиссии Ричардсона – Шоттки, получим:

$$J_0 = J_{RS} = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_b}{kT}\right), \quad (1.13)$$

где  $A^*$  – постоянная Ричардсона. Если приложенное напряжение достаточно велико или сторона полупроводника сильно легирована до концентрации  $N_D$ , то ширина барьера уменьшается и ток описывается моделью туннелирования:

$$J_0 = J_t \exp\left(-\frac{2\phi_b}{\hbar} \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0 m^*}{N_D}}\right). \quad (1.14)$$

Величина барьера Шоттки слабо зависит от плотности легирования. Кроме того, еще одним механизмом инжекции носителей заряда, является наличие электронных состояний внутри запрещенной зоны, что может быть связано, например, с наличием дефектов в полупроводнике (полимере) [33]. При этом заряды туннелируют из металла в эти щелевые состояния, а затем перескакивают в зону проводимости [33].

При отсутствии приложенного напряжения, оценить  $R_k$  можно по формуле:

$$R_k = R_{kRS} = \frac{k}{qA^*T} \exp\left(-\frac{q\phi_b}{kT}\right). \quad (1.15)$$

Из формул 1.13 и 1.15 видно, что в идеальном случае, плотность тока будет увеличиваться, а сопротивление контакта будет уменьшаться экспоненциально

при уменьшении величины барьера, что делает его наиболее важным параметром для контактной техники.

При выравнивании контакта относительно уровня вакуума, величина барьера Шоттки  $\phi_b$  представляет собой разность между работой выхода электрона из металлического электрода и уровнем самой высокой занятой молекулярной орбитали (HOMO) или уровнем самой низкой незанятой молекулярной орбитали (LUMO), в зависимости от типа основных носителей заряда. Большинство интерфейсов, сформированные методом центрифугирования органического материала на металлах, а также некоторые границы раздела, сформированные термодиффузионным испарением низкомолекулярных органических материалов на поверхности металла, хорошо описываются теорией инжекционных токов, ограниченных барьером Шоттки [34] (рис. 1.3.а).

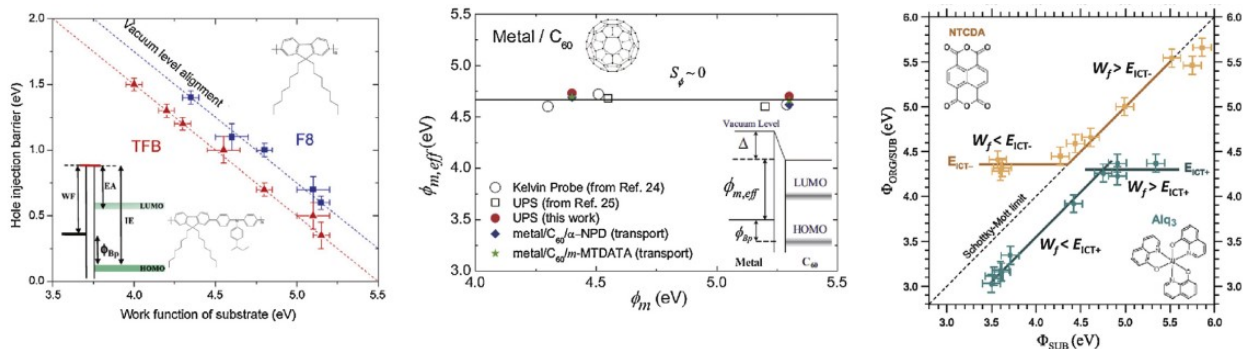


Рис. 1.3. Барьер Шоттки а) [34], пиннинг уровня Ферми б) [35], и модель внутреннего переноса заряда в) [36]

Если контактный металл имеет большую концентрацию поверхностных состояний или модифицированный поверхностный слой, то наблюдается спиннинг уровня Ферми, при этом, высота барьера Шоттки также остается постоянной [35]. В работе были исследованы образцы, содержащие тонкую прослойку C60 (3 нм), в структуре металл/C60/полимер. Получено, что уровень Ферми был закреплен в области 4,7 эВ для разных образцов с разными контактными металлами (с разными значениями работы выхода электрона (РВЭ)  $\phi_m$ ), рис. 1.3.б [35]. Тонкий слой C60 обуславливает большой межфазный дипольный момент на границе раздела металл/полимер, и, следовательно,

уменьшает высоту потенциального барьера  $\phi_b$ . Два вышеуказанных ограничения могут быть объединены в модель внутреннего переноса заряда (ICT) [37-39][37], которая недавно получила экспериментальное подтверждение [36]. Инжекционные токи через барьер следуют закону Шоттки – Мотта (рис. 1.3 в). Закон Шоттки-Мотта предполагает установление термодинамического равновесия, между количеством носителей заряда, диффундирующих из органического материала в металл, и количеством заряда, перетекающего обратно в слой органического материала. Такое равновесие может быть достигнуто тогда, когда уровень Ферми располагается между уровнями,  $E_{ICT-}$  и  $E_{ICT+}$ . В то же время, уровень Ферми будет закреплен на определенном уровне, если он окажется ниже  $E_{ICT-}$ , или выше  $E_{ICT+}$ . Такое поведение наблюдалось, при нанесении 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты (NTCDA) и комплекса алюминия с 8-гидроксихинолином ( $Alq_3$ ) на разные подложки [36], как показано на рис. 1.3.в.

### 1.2.2. Изменение работы выхода электрона при наличии тонкой прослойки

Тонкие переходные слои оксидов металлов позволяют изменять РВЭ  $\phi_m$  металлических электродов более чем на 2 эВ [39]. Фактическое значение  $\phi_m$  металла зависит как от объемных свойств материала, так и от поверхностных эффектов. В свою очередь, на состояние поверхности влияние оказывает также контактирующий материал. При этом, переходные слои оксидов металлов могут проявлять диэлектрические свойства (например,  $CuO$ ,  $NiO$ ), свойства полупроводников n-типа (например,  $MoO_3$ ,  $TiO_2$ ,  $V_2O_5$ ) и свойства полупроводников p-типа (например,  $Cu_2O$ ,  $Cr_2O_3$ ). Также могут наблюдаться свойства проводников (например,  $MoO_2$ ,  $WO_2$ ,  $TiO$ ). В случае формирования омического контакта между тонким слоем металлического оксида и металлом, в результате физической адсорбции, переноса заряда и возникновения химических связей,  $\phi_m$  металла изменяется. Следует также учесть, что выделить отдельную причину, по которой происходит это изменение, бывает затруднительно, кроме небольшой локальной площади [43-45], поскольку в контактной области могут быть одновременно задействованы различные поверхностные явления. Важным

свойством, способствующим обширному применению металлических оксидных пленок, является широкий интервал РВЭ, от 3,0 эВ для  $ZrO_2$  до 7,0 эВ для  $V_2O_5$  [46].

Изменение, РВЭ, вносимое оксидным слоем, зависит от толщины [39]. Вероятно, это происходит из-за перераспределения заряда и химических связей между электродом и оксидной пленкой. Оптимальная толщина находится в интервале от 1 до 10 нм. При сверхмалых толщинах (<0,5 нм) трудно сформировать однородную и сплошную пленку.

При большой толщине оксидного слоя (>10 нм), возрастает роль таких параметров слоев, как шероховатость поверхности, возрастание концентрации ловушек. Заметна становится низкая проводимость оксидного слоя, различия в расположении зон проводимости. Так как толщина пленок становится больше 10 нм, роль туннельных явлений резко снижается вплоть до полного прекращения туннельного тока. Ширина запрещенной зоны оксидов металлов также играет большую роль в формировании критической толщины, при котором, энергетический барьер становится трудно преодолимым для носителей заряда [39].

### 1.2.3. Влияние морфологии переходной области металл/полимер

Плотность поверхностных состояний, зависящая от дефектности структуры поверхности, обладает решающим значением для величины барьера в контактной области металл/полимер. Особенно велико может быть влияние на величину барьера для структур, изготовленных методом термодиффузионного напыления [47]. При нанесении металла на поверхность полимерной пленки может происходить существенная диффузия атомов металла. Таким образом, структура переходного слоя представляет собой частицы металла в полимерной матрице. Высокая степень деградации полимера на границе раздела металл/полимер увеличивает поверхностное сопротивление перехода, вследствие роста барьера на границе раздела. На рисунке 1.4.а) показано схематическое изображение

структуры металл/полимер/металл [48]. Последовательность изготовления структуры состояла в термодиффузионном напылении нижнего металлического электрода, нанесении органического слоя методом центрифугирования, нанесении верхнего электрода термодиффузионным методом. ВАХ полученной структуры (рис. 1.4.б), измеренная в двух полярностях, несимметричная. Форма ВАХ указывает на наличие омического контакта на границе раздела, сформированного в последовательности металл/полимер. Напротив, в режиме прямого смещения, характеристика свидетельствует о наличии уровней ловушек, которые могут быть связаны с ухудшением однородности перехода, сформированного в последовательности полимер/металл.

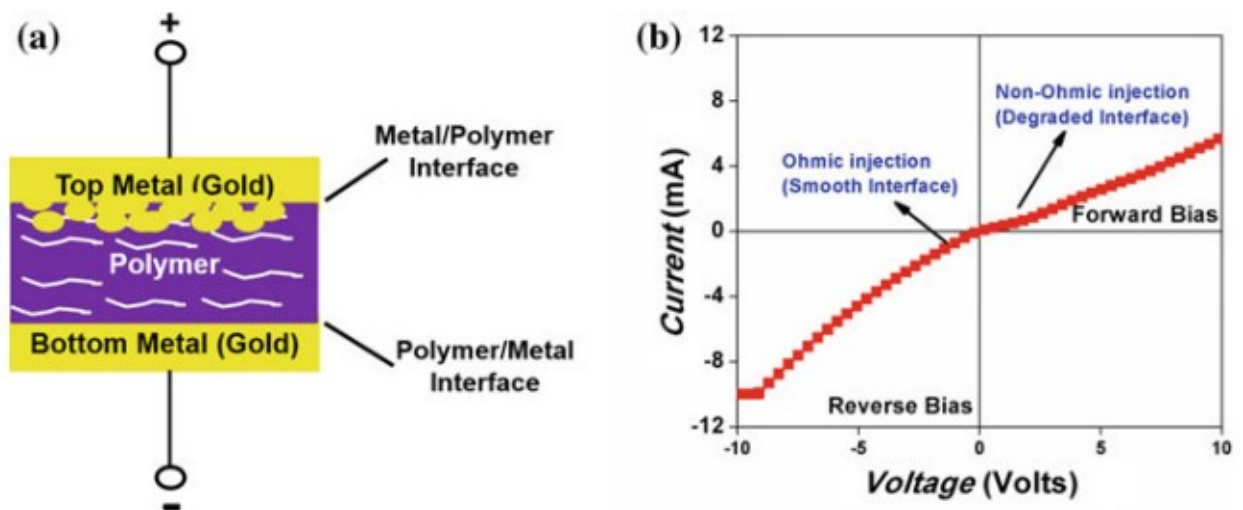


Рис. 1.4. Структура образца металл/полимер/металл а), ВАХ полученной структуры б). [48]

Причина этого явления заключается в том, что когда атомы металла с высокой энергией, диффундировавшие внутрь полимерной пленки, оказывают влияние на молекулярные и межмолекулярные взаимодействия, что приводит к уменьшению делокализации носителей заряда, что отражается в увеличении барьера.

В работе [47] методом оптической спектроскопии показано, что степень кристаллизации органической пленки выше в случае, когда рассматривается конфигурация металл/полимер (рис. 1.5.а). При уменьшении интенсивности поглощения пиков  $A_{0-0}/A_{0-1}$  от 0,75 для чистой пленки до 0,62 на границе раздела

металл/полимер, для конфигурации полимер/металл (рис. 1.5.б) интенсивности остались неизменными, что указывает на наличие сильной деградации кристалличности полимерной пленки.

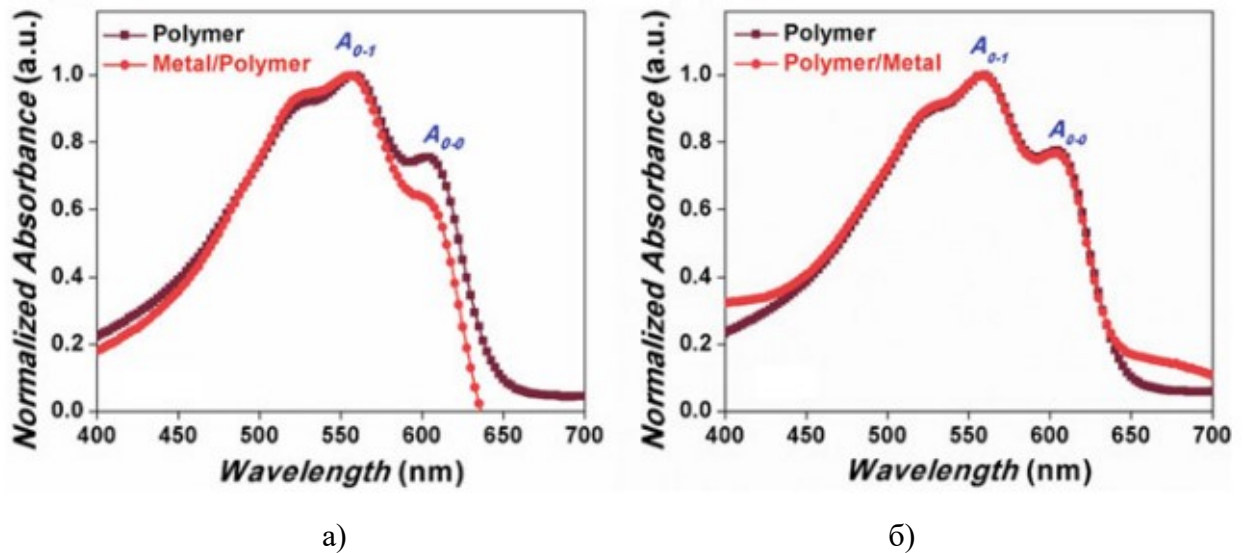


Рис. 1.5. Спектры поглощения для переходов, сформированных в разной последовательности: металл/полимер а), и полимер/металл б).

#### 1.2.4. Влияние дипольной ориентации органических молекул

В качестве модельного представления, о влиянии дипольной ориентации органических молекул на инжекционные токи в переходе металл/полимер, рассмотрим самоорганизующиеся монослои. Изменение РВЭ из поверхности чистого металла под влиянием дипольного момента монослоя органических молекул осуществляется за счет вкладов двух составляющих. Дипольного момента связи атомов металла с серой (M–S) и продольных дипольных моментов самой органической молекулы, вызывающие смещение потенциала относительно вакуума ( $\Delta U_{\text{vac}}$ ) [50]. Согласно классической электростатике, изменение потенциала на границе раздела металл/полимер может быть рассчитано по следующей формуле [51]:

$$\Delta\varphi = BD + \Delta U_{VAC} = -N \left( \frac{\mu_{M-S}}{\varepsilon_0 \varepsilon_{M-S}} + \frac{\mu_{OM}}{\varepsilon_0 \varepsilon_{OM}} \right), \quad (1.16)$$

где  $N$  – плотность упаковки органического монослоя,  $\mu$  – соответствующие дипольные моменты, перпендикулярные поверхности металла,  $\varepsilon$  – соответствующие диэлектрические проницаемости материалов. В формуле 1.16, первое слагаемое сильно зависит от вида металла. Например, дипольный момент связи Ag–S больше дипольного момента Au–S [52], а вторая часть определяется молекулярной структурой органического материала [51]. Несмотря на то, что знак первого члена в большинстве случаев положительный [53], второе слагаемое может быть положительным или отрицательным, и его вклад в суммарный дипольный момент преобладает. Следовательно, подбирая материал с известным дипольным моментом, можно изменять свойства перехода металл/полимер, в частности, изменять величину потенциального барьера на границе раздела.

Например, группы алканов, такие, как-  $(CH_2)_n-CH_3$ ,  $-S-CH_3$ ,  $-O-CH_3$ ,  $-C_6H_5$ , способствуют снижению РВЭ, вследствие того, что их дипольные моменты противоположны диполю M–S [54]. Напротив, галогеновые группы в ряду  $-CF_3$ ,  $-Cl$ ,  $-Br$ ,  $-COOH$ , у которых большая электроотрицательность, увеличивают РВЭ, потому что их дипольные моменты сонаправлены моменту M–S [54]. Следовательно, алканетиолы можно применять для уменьшения барьера для инъекции электронов ( $\varphi_m$  уменьшается до 4,1 эВ), тогда как перфторированные тиолы используются увеличения инъекции дырок ( $\varphi_m$  увеличивается до 5,8 эВ) [54].

Модификация хвостовых групп более эффективна для изменения работы выхода  $\varphi_m$ , чем изменение связи M–S, например,  $-NH_2$  уменьшает  $\varphi_m$ , тогда как  $-F$  и  $-CN$  увеличивают  $\varphi_m$  [55]. На рисунке 1.6. хорошо видно, при каких случаях дипольный момент молекул сильно изменяет работу выхода электрона из металла. Видно, что, большее значение имеют атомы и молекулярные группы, расположенные в хвостовой части молекулы терпиридина.

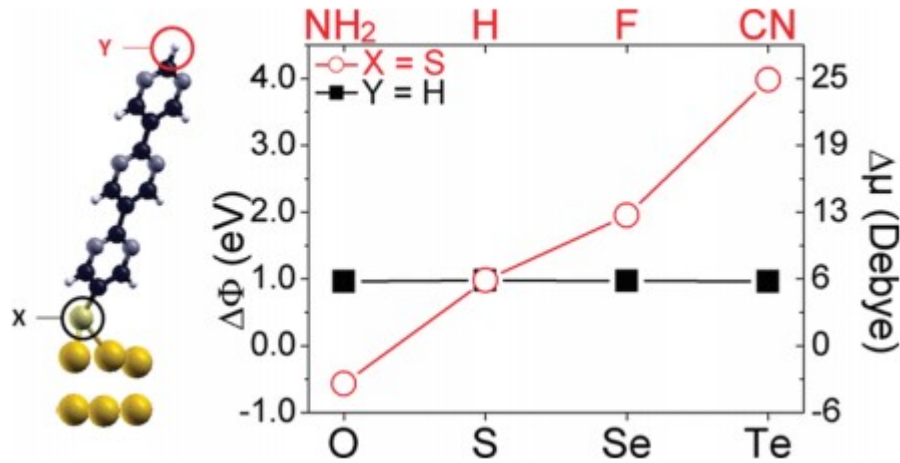


Рис. 1.6. Изменение работы выхода поверхности Au (111) плотноупакованным терпиридином с разными связями с металлом X и с разными хвостовыми группами Y [55]

Примечательно, что эффекты увеличения/уменьшения  $\phi_m$  проявляются аналогично, когда один и тот же органический материал наносится на разные металлы, Au, Ag и другие [51-55], а также неметаллические контакты, например, графен [56].

### 1.2.5. Влияние допирования

Допирование является одним из основных методов, с помощью которого можно существенно изменить электропроводные свойства органических материалов [57], а как следствие, улучшить инжекцию носителей заряда через границу раздела металл/полимер, за счет увеличения прямого туннелирования носителей заряда. Так как величина туннельного тока экспоненциально уменьшается с увеличением толщины пленки органического материала [57], для пленок, относительно большой толщины (более 10 нм), инжекция носит термоактивационный характер (за счет термоэлектронная эмиссия). Методом, позволяющим преодолеть эту критическую толщину, является уменьшение глубины области объемного заряда путем допирования.

Допирование объема полупроводника в процессе испарения смеси, содержащей допант или получения расплава, стимулирует эффективный перенос заряда на переходе металл/полупроводник и уменьшает контактное

сопротивление [58, 59]. Однако при изготовлении ОФЭТ большинство [60] полупроводников оксидов металлов являются собственными. Туннельная инжекция в такой структуре ограничивается обедненной областью на границе раздела металл/полупроводник [61, 62]. Включая в структуру тонкий слой, с большой концентрацией дырок или электронов. Обычные легирующие примеси р-типа для органических полупроводников включают F4TCNQ, F6TCNNQ, [63, 64] и металлогалогены, такие как FeCl<sub>3</sub> и CuI [65].

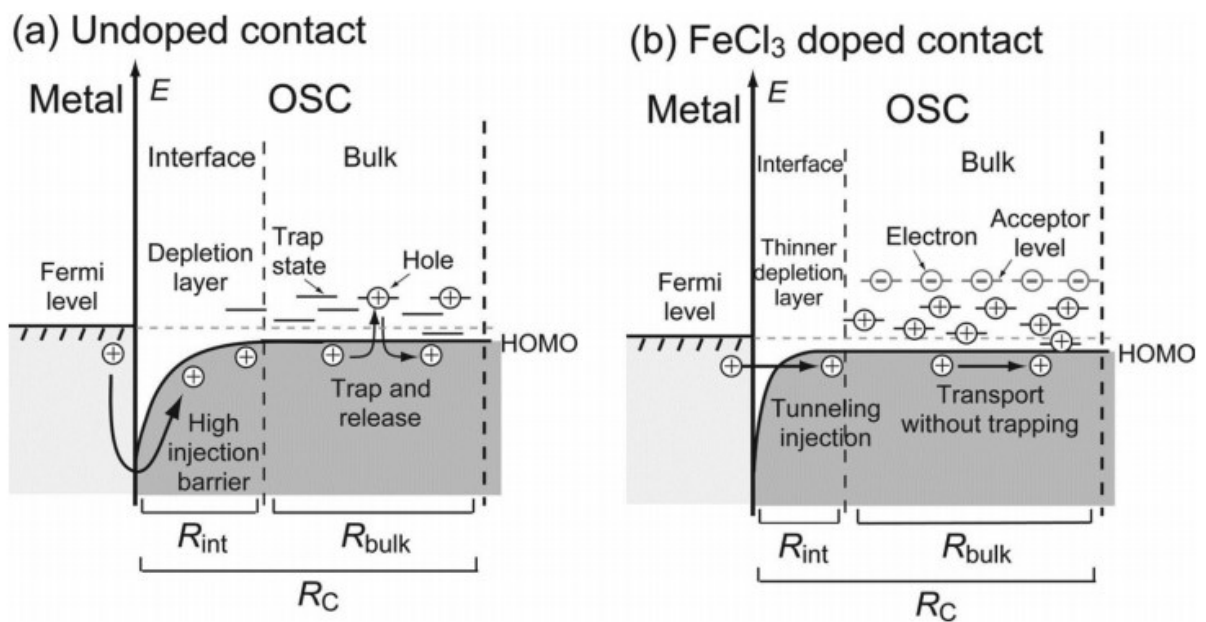


Рис. 1.7. Легирование области контакта [66]

Легирующие примеси (рис. 1.7) могут также быть центрами образования комплексов с переносом заряда, заполняющие ловушки, в результате чего, получается более высокая эффективная плотность носителей заряда [66]. Вместо легирования всего объема полупроводника, селективное легирование целевых областей предполагает лучший контроль характеристик структуры. Методы допирования области контакта металл/полимер включают использование самоорганизующихся монослоев [67], фотолитографию [68], и осаждение через теньную маску [65, 69]. Самосборное монослойное легирование применимо только для OFET с нижним контактом, в то время как фотолитография и

нанесение через теньевую маску могут быть применимы как для нижнего, так и верхнего контакта.

Как было отмечено ранее [48], диффузия металла верхнего контакта может сильно влиять на величину барьера перехода металл/полимер. Это явление можно использовать для улучшения характеристик электронных устройств, используя диффузию легирующих добавок вблизи верхнего контакта. Методика допирования с использованием напыления через теньевую маску, была использована в работе [70]. В этой работе удалось достичь уменьшения контактного сопротивления до 46,9 Ом·см. В работе [69] F4TCNQ был нанесен на пленки PVTТТ над областью контакта в нижнем затворе. F4TCNQ был нанесен после формирования полимерной пленки, при этом диффузия распространилась до нижнего контакта. Поверхность пленки была подвергнута ионно-плазменному травлению аргоном в течение 1 с, для пассивирования подвижных легирующих примесей, с целью лучшей воспроизводимости работы транзистора. В работе [71] использован F4TCNQ с серосодержащими триазольными группами для создания легирующей примеси, которая избирательно связывается с золотом.

Серьезной проблемой транзисторов n-типа является их низкая устойчивость при взаимодействии с открытой атмосферой. В работе [59] использован димер (RuCr\*Me<sub>s</sub>) для объемного допирования P (NDI-DPP) и создания надежного транзистора n-типа с контактом сопротивление 53 МОм (нелегированный полевой транзистор обладал контактным сопротивлением 419 МОм). Авторы работы [72] селективно легировали контакты транзистора на основе C60 с димером родацена и снизили сопротивление контактов с 9,7 до 5,5 кОм·см. При этом, наблюдалось также увеличение подвижности носителей заряда с 0,48 до 1,65 см<sup>2</sup>/В·с<sup>-1</sup>.

В [73] использован эффект физической абсорбции органического материала (полимера, содержащего аминогруппы) на металлические электроды. В такой конфигурации, удалось наблюдать уменьшение РВЭ металла. Обработанные контакты из золота, серебра и алюминия имели работу выхода 3,9, 3,7 и 2,75 эВ соответственно. Хотя значения контактного сопротивления не сообщаются, транзисторы показали улучшение подвижности от 0,04 до 0,1 см<sup>2</sup>/В·с<sup>-1</sup> и

снижение порогового напряжения с 4,5 до 0,4 В. Даже когда полимер был нанесен перед нанесением верхнего электрода, транзисторы показали увеличение подвижности от 0,004 до 1,2 см<sup>2</sup>/В·с<sup>-1</sup> и снижение порогового напряжения с 39 до 1,5 В.

### 1.3. Эффекты переключения

#### 1.3.1. Пьезорезистивный эффект

Пьезорезистивный эффект на легированном кремнии и германии известен еще с работы [74][74], опубликованной 1954 году. С тех пор, результаты исследований в этом направлении нашли широкое практическое применение в микроэлектромеханических системах (МЭМС), пьезорезистивных тензодатчиках, датчиках давления, акселерометрах и кантилеверных датчиках силы и смещения [75]. В последние два десятилетия большое внимание было уделено разработке новых пьезоэлектрических соединений, таких как пьезополимеры, пьезобумага и пьезоэлектрические материалы, не содержащие свинца, что привело к значительным улучшениям электромеханического коэффициента, свойств материалов и расширило области применения. За последнее время появилось много новых материалов, в которых используется целлюлозная бумага, поливинилидендифторид (ПВДФ), полимерные композиты, нитрид алюминия (AlN) и прочие [76]. Несмотря на то, что характеристики полимерных пьезорезистивных материалов хуже, чем у неорганических материалов, они нашли свое применение во многих областях благодаря своей биосовместимости, биоразлагаемости, гибкости, низкой стоимости, низкому энергопотреблению и простоте изготовления [77].

Наличие пьезорезистивных свойств, в значительной степени зависит от кристалличности материала. Тем не менее, молекулярные диполи в аморфных областях полимеров вносят большой вклад в пьезоэлектрический эффект. Механическая ориентация, термический отжиг и формование пленок под действием высокого напряжения (электреты) могут использоваться для усиления

пьезорезистивных свойств полимеров. Растяжение полимера также может инициировать усиление пьезорезистивного эффекта.

Среди других сегнетоэлектрических полукристаллических полимеров PVDF является наиболее известным и широко исследуемым пьезоэлектрическим полимером из-за его быстрого электромеханического отклика, высокой механической и химической стабильности, гибкости и низкого акустического импеданса. PVDF и его сополимеры, такие как P (VDF-TrFE), представляют собой полукристаллические полимеры, которые демонстрируют превосходные пьезо- и сегнетоэлектрические свойства. PVDF имеет пять кристаллических фаз -  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  и  $\epsilon$ , из которых  $\alpha$  и  $\beta$  являются доминирующими, а  $\beta$ -фаза определяет пьезоэлектрические свойства [78]. Являющаяся наиболее стабильной,  $\alpha$ -фаза, имеет транс-гош-транс-гош-полуспиральную конформацию, которая развивается при охлаждении из расплава. В отличие от этого,  $\beta$ -фаза существует в транс-конформации, то есть атомы водорода и фтора находятся на противоположной стороне основной цепи, что приводит к наличию нескомпенсированного дипольного момента в PVDF. Сополимер P (VDF-TrFE) образуется путем добавления звеньев трифторэтилена (TrFE) к PVDF. Сополимер P (VDF-TrFE) может непосредственно кристаллизоваться в кристаллическую структуру PVDF, то есть в  $\beta$ -фазу, за счет стабилизации конформации цепи, полностью состоящей из транс-цепей, после введения TrFE в PVDF, что улучшает пьезоэлектрический эффект. Однако важно отметить, что дипольный момент цепи PVDF снижается TrFE из-за введения третьего атома фтора. Парилен-С - еще один пьезоэлектрический материал с одним хлорированным бензольным кольцом, который имеет огромный потенциал для применения в биосовместимых МЭМС благодаря своим привлекательным механическим свойствам и химической инертности.

Для улучшения пьезоэлектрического эффекта в полукристаллических полимерах необходимы два важных шага: растяжение и электроформование. Растяжение полимера выравнивает аморфные макромолекулярные образования в пленке в одном направлении и облегчает равномерное вращение кристаллитов

электрическим полем на более поздних стадиях [79]. Электрические и механические свойства зависят от того, является ли растяжение одноосным или двухосным. Ориентация, обусловленная расположением полимерных цепей в определенном направлении за счет растяжения, приводит к анизотропии пьезоэлектрических свойств полимера. Однако при малых деформациях материал остается механически изотропным.

Выше температуры Кюри  $T_c$ , кристалл PVDF обладает простой кубической структурой без дипольного момента, что означает отсутствие пьезоэлектрических свойств. Однако тетрагональная симметрия, связанная с дипольным моментом, возвращается ниже  $T_c$ . Направление поляризации между соседними доменами является случайным, что приводит к нулевой общей поляризации. Сильное электрическое поле, приложенное при температуре немного ниже  $T_c$ , позволяет выстраивать домены в пьезоэлектрическом материале в нужном направлении (вдоль направления поля) [79].

### 1.3.2. Влияние деформации органического материала на перенос заряда в структуре металл/полимер

В органических полупроводниках, применяемых в органических транзисторах, недавно была получена подвижность дырок более  $40 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}^{-1}$  [80][80]. В качестве объекта исследования были выбраны тонкие пленки C8-VTVT:PS, полученные методом центрифугирования, со смещенным расположением подложки относительно оси вращения. Подобные материалы, обладают высокой гибкостью и растяжимостью, что открывает новые возможности применения, недоступные для более жестких органических материалов с более жесткими неорганическими материалами [81]. В неорганических материалах также могут быть модифицированы, для достижения высоких показателей растяжимости [82], но в тех случаях, где не требуются высокие электронные характеристики. Используя органические материалы с большой растяжимостью и возможностью управлять структурой в молекулярном

масштабе, возможно упростить процессы изготовления и улучшения функциональности [83, 84]. Однако существует взаимозависимость между хорошими электронными характеристиками, проявляющимися в высокой подвижности носителей заряда [80] и фотоэлектрической эффективности [85], и желательными механическими свойствами, таким, как высокая упругость [86, 87]. Преодоление этой корреляции и сочетание высоких электронных характеристик и деформируемости в одном материале будет способствовать разработке носимых и механически надежных устройств [83-87]. Следовательно, важно понять, какие параметры влияют на эти свойства, и определить, действительно ли возможна совместная их оптимизация. Для управления свойствами и параметрами органических пленок, часто используется управление молекулярной структурой. Которая, в свою очередь, задается такими параметрами, как жесткость цепи полимера, макромолекулярная длина и разветвленность боковых цепей, а также условиями формирования, такими, как скорость испарения растворителя и отжиг, молекулярная ориентация [88, 89].

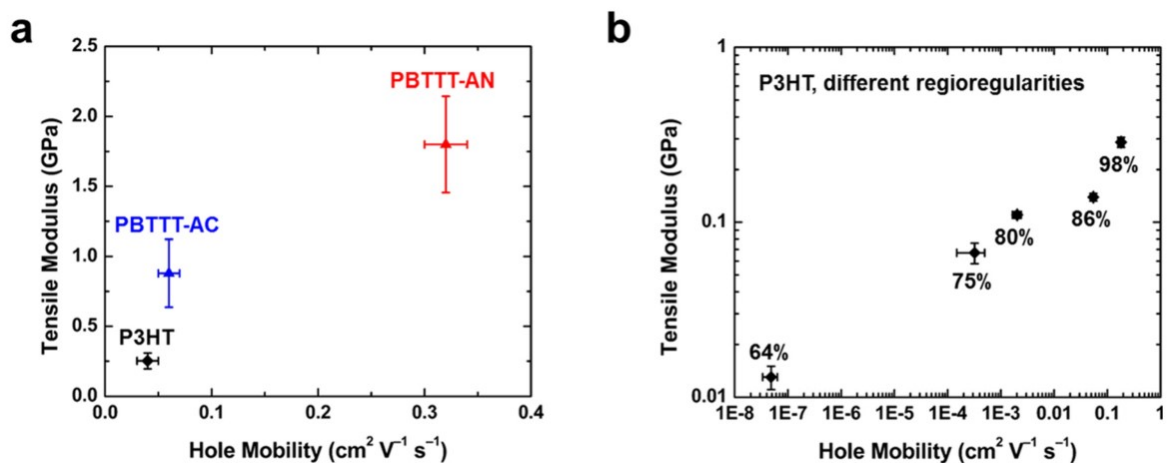


Рис. 1.8. Зависимость модуля упругости при растяжении от подвижности дырок для политиофенов (а), зависимость модуля упругости при растяжении для различной региорегулярности (б) [98]

Большая часть работы в области органической электроники были сосредоточены на улучшении производительности устройств; часто предполагая при этом наличие высокого значения коэффициента упругости у используемых

органических материалов. При этом механические свойства этих органических материалов часто остаются неисследованными. Одним из наиболее изученных, является класс полимеров поли(3-алкилтиофенов) (P3ATs), который был исследован в широком спектре характеристик, включая влияние молекулярной массы, условия обработки и вид растворителя, толщину пленки, морфологию пленки, длину боковой цепи алкила, длину и региорегулярность [90-98]. Политиофены являются простыми модельными системами, так как содержат повторяющуюся единицу тиофена с одиночной алкильной боковой цепью. На рисунке 1.8.а, представлен график зависимости модуля упругости от подвижности носителей заряда (дырок) при растяжении. Модуль упругости при растяжении и подвижность дырок у P3NT ниже, чем у PVTTT. Модуль упругости и подвижность носителей заряда увеличиваются при отжиге, что может быть связано с ростом кристалличности структуры [98]. Модуль Юнга при растяжении и подвижность носителей заряда P3NT, также одновременно увеличиваются с увеличением регулярности боковых цепей (рис. 1.8.б). Увеличение обоих свойств, вероятно, связано с повышенной способностью региорегулярного P3NT образовывать упорядоченные агрегаты, которые участвуют в переносе заряда [98].

Недавно появились работы, в которых обсуждается, что механическая деформация изменяет РВЭ органических полупроводников [99, 100]. В этих работах авторы индуцировали механическую деформацию, обусловленную несоответствием коэффициента теплового расширения между подложкой из полидиметилсилоксана (ПДМС) и кристаллом рубрена, наблюдая одновременно, за изменениями работы выхода, с помощью сканирующей микроскопии с зондом Кельвина. В результате исследований было получено, что РВЭ увеличивается с ростом деформации растяжения (как упругой, так и пластической) и уменьшается при деформации сжатия в плоскости а–b кристаллов рубрена. При упругой деформации растяжением, рост незначительный. Рост РВЭ становится намного более значительным при пластической деформации, которая возникает при относительно небольшой растягивающей деформации (около 0,1%). При сжатии

РВЭ плавно уменьшается с ростом деформации, и в исследуемом диапазоне деформаций не наблюдается видимого перехода от упругого к пластическому поведению.

### 1.3.3. Влияние деформации металла на перенос заряда в структуре металл/полимер

Из работ [102, 103] следует, что РВЭ металла зависит от двух параметров: энергии Ферми  $E_F$  металла и разности между электростатическим потенциалом электрона внутри и вне металла  $\Delta\phi$ :

$$\varphi_m = (\phi_i - \phi_0) - E_F = \Delta\phi - E_F = 4\pi P_S - E_F. \quad (1.17)$$

Из этой формулы становится ясно, что РВЭ зависит не только от сдвига уровня Ферми, но и от состояния двойного электрического слоя на границе металл/полимер, как функция от  $P_S$  – дипольного момента двойного электрического слоя единицы площади поверхности. При этом, механические деформации изменяют как уровень Ферми металла, так и потенциал двойного электрического слоя. Известно, что для большинства металлов и сплавов, РВЭ увеличивается, с ростом интенсивности деформации. Это изменение относительно небольшое и составляет величину порядка  $10^{-6}$  эВ/бар. Однако такие деформации, как дефекты кристаллической решетки в виде дислокаций, могут вызвать локальные изменения РВЭ уже до  $10^{-1}$  эВ.

С учетом формулы 1.17, можно заметить, что зависимость РВЭ от величины деформации носит нелинейный характер (рис. 1.9). При слабых деформациях, в области упругих деформаций, РВЭ незначительно растёт. При достижении некоторого порогового значения давления  $P_{пов}$  и  $P_{об}$  – для контактной и боковой граней металлического образца соответственно, РВЭ резко уменьшается с выходом на некоторое плато насыщения. Точка перегиба на данной зависимости соответствует образованию и движению дислокаций в поверхностных слоях образца, то есть, развитию неупругих деформаций [103].

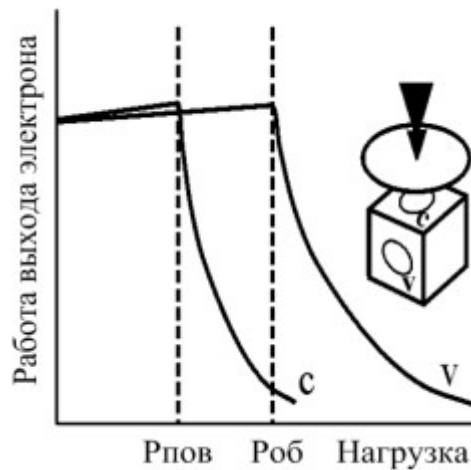


Рис. 1.9. Модельные зависимости РВЭ от нагрузки при одноосном сжатии: С - для контактной, V- для боковой поверхности металлического образца [103]

Таким образом, на величины потенциального барьера металл/полимер влияет состояние, как полимерной пленки, так и металла.

#### 1.3.4. Эффекты переключения в диэлектрических материалах

Эффекты переключения относятся к физическим явлениям, при которых сопротивление диэлектрика резко изменяется в ответ на приложение внешнего воздействия, например, напряжения. Следует различать эффект переключения от явления пробоя, которое приводит к необратимому снижению сопротивления (и, во многих случаях, к разрушению образца). Процесс переключения является обратимым, как правило, изменение сопротивления является энергонезависимым и переключенное состояние может поддерживаться в течение длительного времени после выключения внешнего электрического поля. Явления переключения наблюдаются во многих диэлектрических материалах, таких, как металлические оксиды [104], нитриды [105], халькогениды [106] полупроводники [107], и органические материалы [109, 110].

Перспективы применения эффектов переключения в устройствах памяти заключаются в простой технологии изготовления структуры, состоящей из слоя активного материала, который располагается между двумя электродами. В

последнее время, в качестве активного слоя широко используются полимеры, органические молекулы и гибридные, органо-неорганические наноконкомпозиты [111-113]. Современные исследования направлены на поиски высокого соотношения сопротивлений непереключенного и переключенного состояний, скорости переключения, возможности создания многоуровневых структур [114, 115].

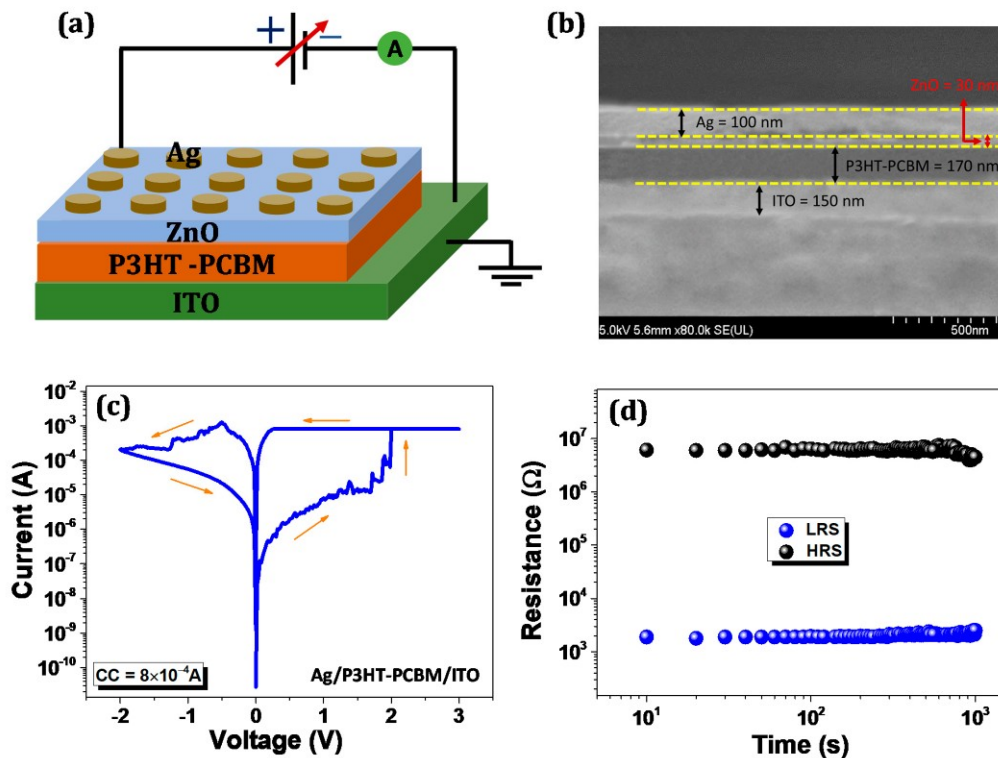


Рис. 1.10. (а) Схематическое изображение образца; (б) СЭМ-изображение поперечного сечения многослойной структуры; (с) Типичная ВАХ структуры Ag/P3HT-PCBM/ITO в полулогарифмических координатах; (д) временная характеристика в состоянии с высоким (HRS) и с низким сопротивлением (LRS) [121].

В последнее время также сообщалось об исследовании полимеров для использования в нейроморфных вычислениях, из-за возможности трехмерной интеграции, низкого энергопотребления и уникальных мемристивных свойств второго порядка [116-119]. Однако из-за чувствительности к состоянию окружающей среды, плохой стабильности и низкой воспроизводимости, органические материалы применяются чаще в совокупности с неорганическими материалами [120].

На рис. 1.10.a представлена структурная схема образца Ag/ZnO/P3НТ-РСВМ/ITO с измерительной системой [121]. Из СЭМ-изображения поперечного сечения многослойной структуры на рисунке 1.10.b видно, что толщина пленки органического и неорганического защитных слоев составляет около 170 и 30 нм соответственно. На рисунке 1.10.c показана типичная ВАХ структуры Ag / P3НТ-РСВМ / ITO в полулогарифмическом масштабе, которая относится к биполярному резистивному режиму переключения. При первом увеличении напряжения от 0 до 3 В ток постепенно увеличивается из-за собственной проводимости органического слоя, а при 1,9 В ток показывает резкое изменение, указывая на процесс перехода из состояния с низкой в состояние с высокой проводимостью. При положительном смещении добавлялось соответствие ограничение тока, чтобы предотвратить образцы от разрушения. Кроме переключения под действием электрического поля, также наблюдаются эффекты переключения, индуцированные другими внешними воздействиями, например, механическим давлением [121][121].

## **1.4. Структуры металл/полимер/металл (полупроводник)**

### **1.4.1. Методы создания устройств органической электроники**

В процессе формирования различных структур, органические материалы наносятся либо из газовой, либо из жидкой фазы. В результате применения различных методов осаждения, возникают различия в структуре и морфологии пленок, что в свою очередь, может привести к изменению электрофизических характеристик пленок. Классическим методом является выращивание монокристаллических структур. Первые монокристаллические органические пленки были получены на основе тетрацена [122] и пентацена [123, 124]. Монокристаллы, выращенные из газовой фазы, имеют высокую чистоту из-за отсутствия растворителей, участвующих в процессе роста. Их можно выращивать двумя способами: сублимацией в вакууме и физическим транспортом паров (PVT)

[125, 126]. Монокристаллы образуют высокоупорядоченную микроструктуру без границ зерен, препятствующих транспорту заряда. Следовательно, они обеспечивают высокую производительность устройства и служат модельной системой для определения эталонных электрофизических свойств данного материала. Однако электрофизические свойства кристаллических материалов, могут значительно различаться в зависимости от ориентации [127].

При использовании данного метода, для кристаллов рубрена может достигаться подвижность до  $20 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}^{-1}$  [122]. Значительную трудность вызывает выращивание монокристаллов большой площади с контролируемыми размерами. Дополнительно трудности возникают с ручной ориентацией монокристаллов на подходящих подложках, что ограничивает применимость данного метода. Вследствие данного факта, ведутся попытки по выращиванию монокристаллов большой площади из раствора, но в этом случае, пленки обычно обладают меньшей упорядоченностью [128].

Современные исследования сконцентрированы на тонкопленочные технологии, в которых методы выращивания монокристаллов заменяются методами получения тонких пленок. Несмотря на то, что тонкие пленки обычно имеют более низкое качество по сравнению с монокристаллами, их можно наносить на очень большие площади, что упрощает технологию изготовления. К примеру, термическое осаждение в вакууме, позволяет получить тонкие поликристаллические пленки. В этой методике, подложка помещается в высоковакуумную систему, обычно в диапазоне от  $10^{-8}$  до  $10^{-6}$  Торр. Далее производится термическое испарение органического материала с последующим осаждением. Вакуум обеспечивает перемещение частиц пара непосредственно к подложке без отклонения, а также удаляет любые загрязняющие газы, такие как кислород, который может реагировать с материалом. Небольшие молекулы, такие как пентацен, которые нерастворимы в обычных органических растворителях, осаждают с использованием этого метода [129]. Полученные таким методом пленки обладают высокой однородностью и хорошей воспроизводимостью электрофизических параметров. Таким методом также можно получать

многослойные структуры без разрушения нижележащих слоев. Примером могут служить гибкие органические транзисторы, полученные с использованием дифенилдинафтотиенотиофена (DPh-DNTT) [130][130].

Методы получения тонких пленок органических материалов путем осаждения из растворов могут быть не столь критичны к составу атмосферы, давлению, температуре. Наиболее распространенным методом нанесения тонких пленок из раствора является метод центрифугирования. Путем вариации скорости вращения и параметров окружающей атмосферы можно добиться изменения скорости испарения растворителя, и, следовательно, влиять на микроструктуру получаемых пленок [131][131]. Кроме того, тип растворителя также может существенно влиять на микроструктуру пленки, вплоть до получения различных модификаций одного и того же материала с совершенно различными свойствами [132].

Еще одним методом, позволяющим получать тонкие пленки из раствора, является метод полива. Недостатком данного метода является неравномерность структуры и толщины получаемой пленки. В то же время, существуют модифицированный метод полива, в котором формирование пленки производится посредством вибрационного воздействия на подложку [133]. Колебания небольшой амплитуды позволяют получить пленки с высокой степенью ориентации. Другая модификация, как метода центрифугирования, так и метода полива – высушивание пленки в концентрированных парах растворителя [134][134]. Также применяются другие методы получения тонких органических пленок, такие как, распыление [135], струйная печать [136], лазерная печать [137].

#### 1.4.2. Органические материалы в устройствах органической электроники

На сегодняшний день синтезировано огромное количество различных органических материалов, обладающих различными электрофизическими свойствами, диэлектрическими, полупроводниковыми, проводящими.

Проводящие полимеры являются активно исследуемыми материалами, синтез и исследование этих материалов началось с соединений вида  $(SN)_x$ , за которыми следует полиацетилен и полианилин [11]. В настоящее время, поиск оптимальных материалов продолжается, и активно исследуются такие полимеры, как политиофен, поли (3,4-этилендиокситиофен) (PEDOT), самодопированные сопряженные полимеры (например, PEDOT-3-бутансульфоновая кислота, натриевая соль, PEDOT-S), сополимеры, смеси органических соединений (например, PEDOT: PSS), электроактивные композиты на органической и углеродной основе (например, допированный фуллереном поли (3-гексилтиофен)), и другие композиты с использованием проводящих полимеров (например, поли (3-гексилтиофен) с наночастицами Au). Донорно-акцепторные проводящие полимеры, которые фактически являются сополимерами, магнитооптические  $\pi$ -сопряженные полимеры, которые представляют собой органические или неорганические смеси, и композитные материалы особенно обогатили эту область [138, 139]. В самодопированных полимерах, объединяются механизмы транспорта заряда посредством сопряженных полимерных цепей со структурно включенными ионными фрагментами, обладающими свойствами электролитов [140]. Недавние работы продемонстрировали большой потенциал использования самодопированных полимеров для решения таких фундаментальных задач, как изменение работы выхода электрода и создание омических контактов [141], поиск атмосферостойких, водорастворимых проводящих материалы для органической электроники [142] увеличение стабильности и эффективности в устройствах фотовольтаики [143], повышения производительности суперконденсаторов [144] и других органических электронных устройств [145].

Органические полупроводники обычно разделяются на два широких класса, в зависимости от типа молекулярных соединений на низкомолекулярные (олигомеры) и высокомолекулярные (полимеры). Наибольшее распространение получили низкомолекулярные органические полупроводники, применяемые в качестве материала для создания как каналов проводимости p-типа в

органических транзисторах. Такие соединения, как пентацен и рубрен широко изучались в начале 2000-х годов, поскольку их простая молекулярная структура делала их отличной модельной системой [145]. Поиск материалов с полупроводниковыми характеристиками привел к открытию целых классов олигомеров, таких как, производные пентацена и гетероацена [145]. Большинство органических полупроводниковых материалов являются полупроводниками заряд р-типа. Большой интерес именно к такому типу органических полупроводников связан с трудностями использования металлов с низкой работой выхода (2–3 эВ) для инжекции на нижнюю незанятую молекулярную орбиталь. Кроме того, по сравнению с дырками, электроны с большей вероятностью захватываются ловушками на границе раздела полупроводник-диэлектрик или в объеме материала, локализованных на границах зерен и примесей [147].

Для изготовления электронных устройств с каналами n-типа были предприняты значительные усилия по синтезу материалов с более низким уровнем НОМО (или высоким сродством к электрону) которые согласуются с работой выхода стабильных на воздухе металлов. Фуллерены и их производные, которые имеют сравнительно более высокие электронные сродства, позволили разработать n-канальные транзисторы с хорошей подвижностью электронов [148]. Вводя в соединения такие элементы, как фтор к основанию низкомолекулярных веществ, можно значительно повысить сродство к электрону. Диимид тетракарбоновой кислоты (NTCDI) и его производные, диимид перилентетракарбоновой кислоты (PTCDI) и его производные, включая дицианоперилен-3,4: 9,10-бис (ди-карбоксимид) (PDI-8CN<sub>2</sub>), фталоцианин (FCuPC), и х-диперфторгексилсекситиофен (DHF-6T) являются некоторыми примерами функционализированных низкомолекулярных органических веществ.

Из полупроводниковых полимеров, широкую распространенность получили такие, как политиофены (P3HT). В последние годы характеристики полимерных полупроводников начали интенсивно конкурировать с характеристиками молекулярных кристаллов. В полимерах на основе (DPP), а именно P-29-DPPDBTE и P-29-DPPDTSE, достигнуты подвижности дырок до 12 см<sup>2</sup>/В·с<sup>-1</sup>

путем управления структурой боковой группы [149]. При этом, полимеров, с хорошими транспортными свойствами n-типа синтезировано не много. Одним из таких полимеров является поли (бензимидазобензофенантролин) (BBL) с подвижностью электронов  $12 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}^{-1}$  [150].

Комплексы с переносом заряда представляют собой материалы, образованные объединением молекул донора и акцептора, в которой соединение между донорными и акцепторными звеньями приводит к возможности переноса заряда между молекулами. Интенсивность переноса заряда определяется потенциалом ионизации донора и сродством к электрону акцептора. Свойства комплексов могут варьироваться от диэлектриков до сверхпроводников [151].

Еще одним крупным классом органических материалов, интерес к которым значительно возрос за последние годы, являются композитные органические материалы, представляющие собой смесь полупроводниковых и диэлектрических материалов в виде несопряженных полимеров [152]. Использование непроводящих добавок позволило пассивировать ловушки на границе раздела полупроводник/диэлектрик. При этом наблюдается улучшение механических свойств, ввиду высокой самоорганизации в процессе изготовления композитной пленки из-за более медленного испарения растворителя. Также отмечается снижение сопротивления границы зерен, улучшение однородности пленок на больших площадях, минимизация эффектов теплового расширения в слоистых устройствах [152].

#### 1.4.3. Особенности переноса заряда в структуре металл/полимер/металл (полупроводник)

Несмотря на то, что механизмы проводимости сопряженных полимеров достаточно хорошо изучены [11], не существуют единой теории, описывающей электрофизические свойства даже отдельного класса органических соединений. Кроме того, проводимость органических материалов может быть обусловлена, к

примеру, различными контактными явлениями [7-10] и эффектами переключения проводимости, наблюдаемыми в тонких пленках органических диэлектриков [109, 110].

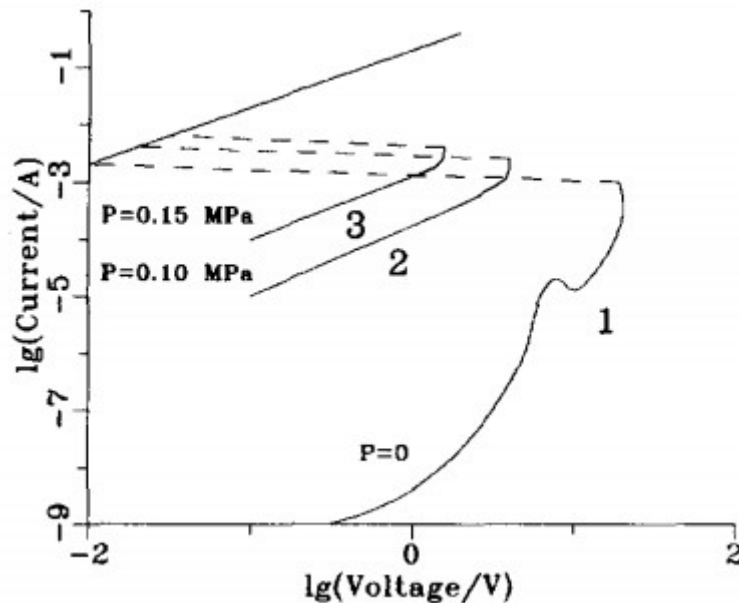


Рис. 1.11. ВАХ структуры металл/полимер/металл при различном давлении [154]

Эффекты переключения, индуцированные электрическим и магнитным полями, механическим давлением, изменением граничных условий, наблюдаются в полимерах класса полиарилефталидов [153-158], которые являются несопряженными [159, 160]. Так, в работе [154] приведены результаты исследования проводимости пленок ПДФ [161, 162], полученные методом анализа ВАХ. Из рисунка 1.11 видно, что в тонких пленках ПДФ (толщина 500 нм) наблюдается эффект переключения, индуцированный напряжением и давлением. При отсутствии механического давления, наблюдается эффект переключения (кривая 1 на рис. 1.11), инициированный напряжением. Если к образцам прикладывалось одноосное механическое давление (кривые 2 и 3 на рис. 1.11) вид ВАХ изменяется и подчиняется степенному закону  $I \sim V^n$ , где  $n$  стремится к 1 по мере увеличения давления. Также увеличение давления приводит к уменьшению порогового напряжения электрического переключения  $V_{th}$ , при котором наблюдается переключение. Следует обратить внимание на низкую величину одноосного механического давления, приложенного к рассмотренным структурам

(до 0,15 МПа) и напряжения (единицы и десятки В), пороговый характер переключения по давлению и напряжению, взаимозависимость эффекта переключения от приложенного давления и напряжения [155].

Механизмы возникновения состояния с высокой проводимостью в ПДФ активно исследуются. В работе [163] проводимость пленок ПДФ рассматривалась в рамках инжекционной модели [13]. Была разработана теория, согласно которой, перенос заряда в пленке ПДФ в состоянии с высокой проводимостью может осуществляться по узкой зоне проводимости, которая располагается близко к середине запрещенной зоны. Небольшое внешнее воздействие, например, давление, может вызвать активизацию уровней ловушек, которые расположены вблизи уровня Ферми. Узость этой полосы должна налагать определенные ограничения на этот транспорт, в частности, токи, протекающие через структуру металл/полимер/металл должны резко изменяться при заполнении ловушек. Действительно, такие изменения наблюдаются на ВАХ в виде точек перегиба. Впоследствии, наличие нескольких неглубоких уровней ловушек (от 0,3 до 1,06 эВ по результатам различных экспериментальных методов) и глубоких уровней вблизи середины запрещенной зоны (около 2,4 эВ) были многократно подтверждены различными методами, в частности, методами термостимулированной деполяризации и оптическими методами [164-167].

Несмотря на активные исследования, открытыми остаются несколько важных вопросов. Проводимость пленок ПДФ в диэлектрическом состоянии хорошо описывается инжекционной моделью [163], получены температурные зависимости проводимости в диэлектрическом состоянии [166]. При этом, состояние с высокой проводимостью изучено мало.

Так как ПДФ несопряженный полимер, являющийся в основном состоянии диэлектриком, в состоянии с высокой проводимостью переходит не вся пленка, а ограниченные участки, так называемые каналы проводимости [166] (рис. 1.12.а). В данной работе было получено, что размеры проводящих областей составляют в диаметре до нескольких мкм.

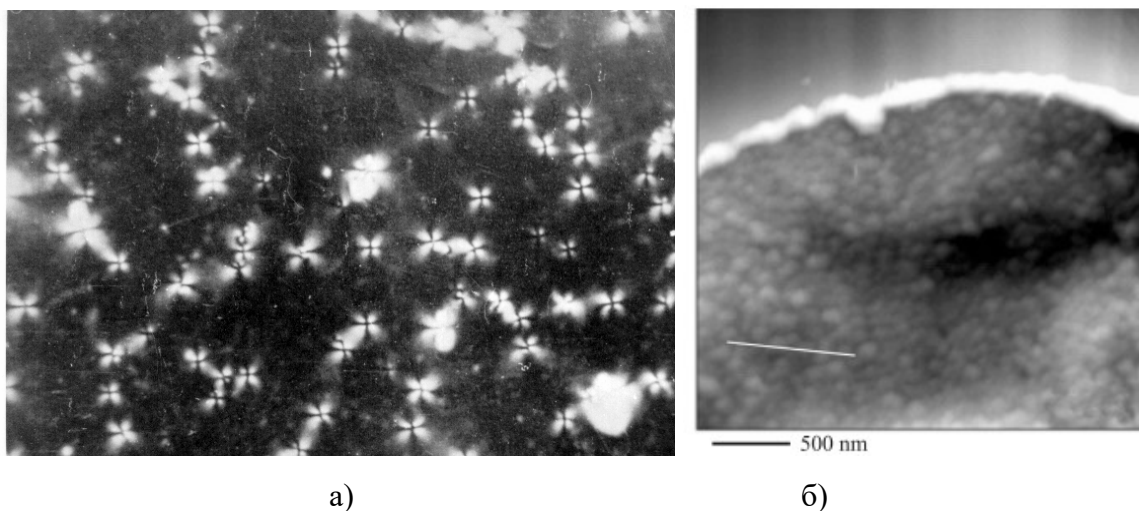


Рис. 1.12. Визуализация каналов проводимости в полимерной пленке в слое нематического жидкого кристалла а) [166], надмолекулярная структура полимерной пленки б) [168]

Остается открытым вопрос, связанный с переносом заряда по этим каналам на молекулярном и надмолекулярном уровне. С одной стороны, в [168] представлены результаты исследования надмолекулярной структуры тонких пленок ПДФ, согласно которым, выявлена структура глобулярного характера (рис. 1.12.б). В то же время, необходимы исследования молекулярной структуры и дипольной ориентации молекул, в том числе на границах, выявленных методом атомно-силовой микроскопии зерен.

Другим актуальным вопросом остается исследование зависимости величины энергетического барьера на границе раздела металл/полимер от обратимых и необратимых структурных превращений в металле [169, 170], от толщины, а как следствие, структуры полимерной пленки, от РВЭ из металла [171].

#### 1.4.4. Особенности переноса заряда вдоль границы раздела полимер/полимер

В работе [172] сообщалось, что на границе раздела двух полимерных пленок, может быть сформирован слой, с отличной от объема полимера проводимостью. В частности, тип проводимости этого слоя является электронным, в отличие от объемной проводимости, которая осуществляется за

счет дырок [173]. Это означало, что на границе раздела полимер/полимер могли формироваться условия, по своей природе представляющие собой квантовую яму для электронов.

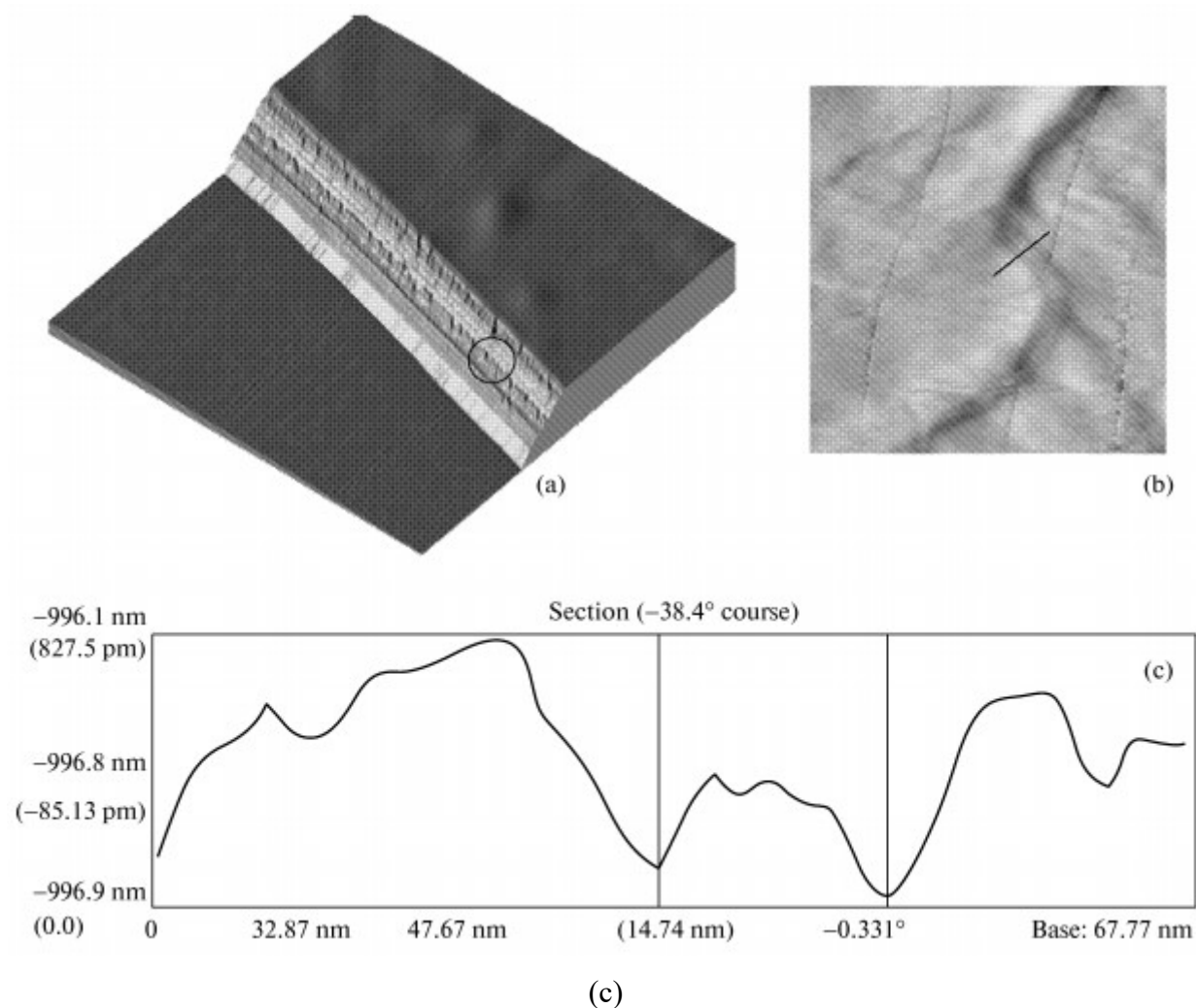


Рис. 1.13. Атомно-силовое изображение границы раздела полимер-полимер: (а) трехмерное изображение границы раздела; (б) увеличенное изображение границы раздела; (с) профиль сечения границы раздела [174]

В последующей работе [174] было показано, что в процессе послойного нанесения двух полимерных пленок методом центрифугирования, действительно формируется переходная область (рис. 1.13 а, б) с особым морфологическим строением. Методом АСМ было показано, что толщина этого слоя не превышает 12 нм (рис. 1.13 в). Учитывая, что поверхность пленок, как правило, гладкая и

однородная [168], с исключительно низкой шероховатостью также становится актуальным вопрос поверхностной ориентации молекул полимера.

Электропроводность вдоль границы раздела полимерных пленок достигала единиц  $(\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$ , что превышает объемную проводимость пленок ПДФ на 8-10 порядков. При этом, подвижность носителей заряда (электронов) достигала  $1\text{-}10 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}^{-1}$ . Согласно [174], граница раздела двух органических диэлектриков представляет собой диффузионный слой из смеси двух граничащих веществ. В этом особом слое, возникают потенциальные барьеры для дырок и электронов. Барьеры способствуют накоплению зарядов достаточно высокой плотности с каждой из сторон.

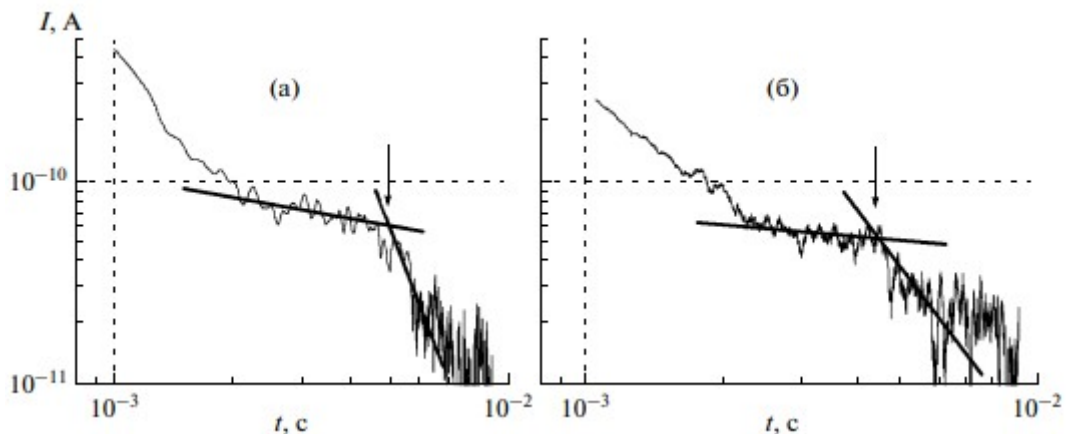


Рис. 1.14. Кривые переходного тока электронов для монослойного образца толщиной 2.4 мкм (а) и бислойного образца толщиной 5.4 мкм (б) [175]

Таким образом, на границе раздела двух диэлектриков, действительно формируется квантовая яма для носителей заряда обоих знаков. Следовательно, в структурах, содержащих такой переходный слой, может наблюдаться излучательная рекомбинация, а также ее усиление или ослабление, в зависимости от качества этого слоя и положения относительно источников дырок и электронов [174]. Этот вопрос не был изучен для границы раздела двух пленок ПДФ.

В работе [175], при использовании двухслойной пленки полимера, были обнаружены аномальные свойства уменьшения времени пролета. Из рис. 1.14 видно, что при увеличении толщины полимерной пленки за счет применения

двухслойной конфигурации, происходит не увеличение времени пролета носителей заряда, а некоторое уменьшение. Авторы связывают данное явление с наличием особых свойств переходного слоя полимер/полимер. Таким образом, рассмотрение границы раздела как квантоворазмерной структуры [176] (квантовой ямы) становится весьма актуальным.

## Глава II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. Объекты исследования

#### 2.1.1. Физико-химические свойства полидифениленфталида

К классу полиариленфталидов относят фталидсодержащие ароматические полимеры, такие как полиарилаты на основе фенолфталеина или дихлорангидрида дифенилфталиддикарбоновой кислоты [159, 160]. В качестве объектов исследования были выбраны пленки наиболее изученного полимера из класса полиариленфталидов – ПДФ [161, 162].

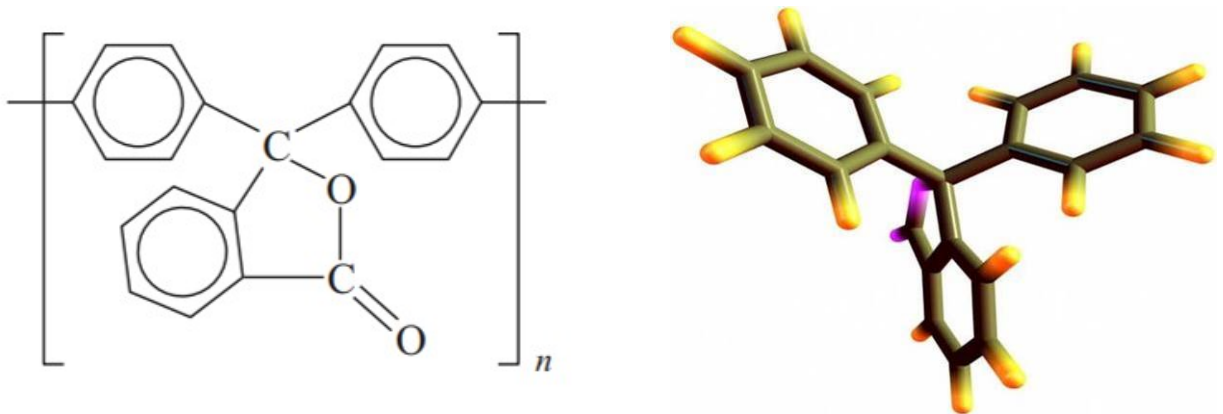


Рис. 2.1. Структурная формула и трехмерное изображение модели мономера

ПДФ имеет аморфную структуру со степенью кристалличности не превышающей 15%, температуру стеклования 420 °С. Данный полимер характеризуется необычайно высокой химической устойчивостью. Найдены условия селективного получения полидифениленфталида с молекулярной массой более  $50\text{-}60 \times 10^3$  без образования гель-фракции. ПДФ является диэлектриком с большой шириной запрещенной зоны, и характеризуется следующими параметрами: ширина запрещенной зоны  $\sim 4.3$  эВ, электронная работа выхода  $\sim 4.2$  эВ, энергия сродства к электрону  $\sim 2$  эВ, первый потенциал ионизации  $\sim 6.2$  эВ. Модельное изображение структурной единицы полимера ПДФ представлено на рис. 2.1.

В различных исследованиях, многократно было показано, что полимеры класса полиариленфталидов, в частности ПДФ, обладают высокими пленкообразующими свойствами [168-177]. Согласно этим результатам, сплошные однородные пленки можно получить методом центрифугирования из раствора в циклогексаноне на металлической поверхности вплоть нескольких нанометров толщиной. Однородность и бездефектность поверхности на наноскопических масштабах неоднократно подтверждена различными методами, в том числе методами сканирующей туннельной и атомно-силовой микроскопии. В некоторых случаях удалось наблюдать участки, обладающие поверхностным макромолекулярным (квазикристаллическим) упорядочением [156].

Возможность практического применения пленок ПДФ в электронике заключается в разнообразии эффектов переключения проводимости, наблюдаемых в этих пленках под действием различных воздействий небольшой величины [178].

### 2.1.1. Изготовление образцов

На рисунке 2.2. представлены основные схематические структуры исследованных в работе образцов. Горизонтальная структура (рис. 2.2.а) металл/полимер/металл, с разными металлами, с варьируемой толщиной полимерной пленки (пленок), формой, размерами и площадью перекрытия электродов. Вертикальные структуры были изготовлены с зазором между электродами, варьируемым в пределах от 7.5 до 60 мкм, задаваемым топологией теневой маски (рис. 2.2.б). При этом толщина пленок менялась, в зависимости от задачи от 50 до 1000 нм.

Вертикальные структуры для проведения низкотемпературных измерений сопротивления (рис. 2.3.в) были изготовлены путем последовательного нанесения пленок и электродов, описанными выше способами. Электроды были расположены таким образом, чтобы проекции электродов друг на друга создавали

близкую к линейной, вертикальную структуру с заданным расстоянием между ними и минимальной площадью контактов. Толщина полимерных пленок, определенная по данным АСМ-исследований, составляла порядка 200 нм. Площадь протекания тока определялась площадью перекрытия контактов и не превышала 1 мм<sup>2</sup>. Электроды были изготовлены из алюминия методом термодиффузионного напыления в вакууме, при этом толщина электродов составляла 50±5 нм. Алюминиевые электроды были выбраны путем опытного подбора электродов из разных металлов. Использование алюминия позволило минимизировать вероятность неконтролируемого замыкания электродов между собой.

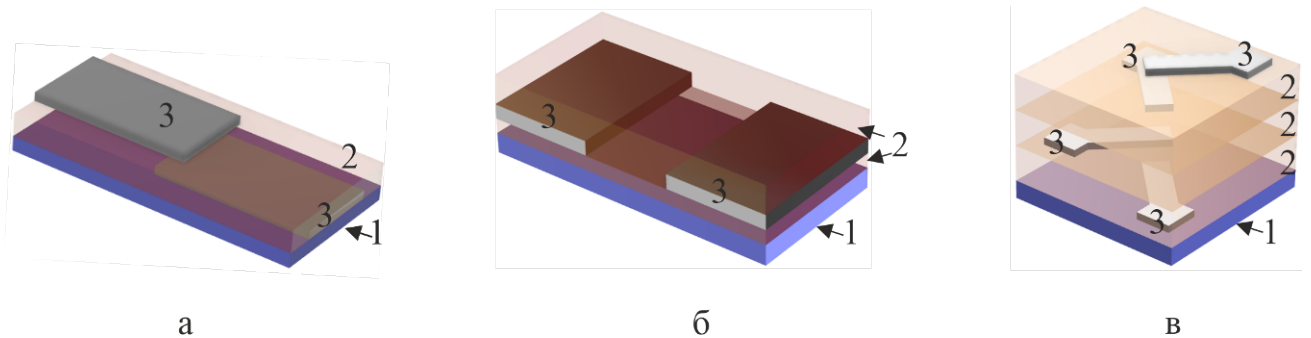


Рис.2.2. Структура экспериментальных образцов, а – вертикальная структура типа металл/полимер/металл; б – горизонтальная структура с двумя встроенными в полимерную пленку электродами, в – вертикальная структура с четырьмя встроенными электродами; 1 – подложка, 2 – полимерная пленка, 3 – электроды.

Экспериментальная высоковакуумная низкотемпературная установка Janis CCS-300ST/204N позволила проводить измерения в интервале низких температур от 5,6 К до 300 К со скоростью нагревания 5 К/мин. К зондам 1-4 подавалась разность потенциалов от источника-измерителя Keithley 2400, используемого в режиме генерации тока с максимальной величиной до 10<sup>-6</sup> А. При достижении указанного тока, между зондами 2-3 проводилось измерение падения напряжения. Вакуум в установке создавался турбомолекулярными насосами.

Толщина электродов находилась в пределах от 50 до 100 нм и подбиралась таким образом, чтобы минимизировать влияние их толщины на геометрию

образцов, а также получить необходимые топологические (минимальная дефектность и отсутствие островковых пленок) и электрофизические свойства самих металлических пленок [179].

Полимерные пленки в разных случаях наносились методом полива, центрифугирования и метода получения свободной пленки Ленгмюра-Блоджетт. Основным методом при изготовлении образцов, представленных на рис. 2.2. являлся метод центрифугирования. Толщина полимерной пленки от 3 до 3000 нм задавалась концентрацией раствора полимера и составляла от 0,01 до 20 вес.%. Далее полимерная пленка высушивалась в открытой атмосфере, в течение 60 минут. Окончательное удаление растворителя и формирование полимерной пленки производилось посредством выдерживания образцов в термошкафу в течение 60 минут при температуре до 200 °С.

## **2.2. Методика проведения электрофизических измерений**

### **2.2.1. Измерение вольтамперных характеристик**

В качестве основного инструментального метода измерений, был использован метод измерения ВАХ. Во всех случаях, кроме измерения четырехзондовым методом, измерения вольтамперных характеристик проводились стандартным методом с измерением падения напряжения на эталонном сопротивлении (силы тока) в зависимости от приложенного к образцу напряжения. Выбор метода измерения связан с высокой вероятностью перехода образцов из диэлектрического состояния в состояние с высокой проводимостью и наличием на ВАХ участков с отрицательным дифференциальным сопротивлением. Поэтому схема измерения предполагала поведение работ, когда источник напряжения работал в режиме генератора тока. Это позволяло избежать возникновения в измерительной цепи больших токов, способных разрушить и металлические электроды, и полимерные образцы. Измерения проводились в автоматизированном режиме по схеме, представленной на рис. 2.3. Величина

сопротивления  $R_{\text{бал}}$  составляла 100 кОм и была подобрана таким образом, чтобы получить хороший сигнал в диэлектрическом состоянии полимерной пленки и ограничить токи при переходе образцов в состояние с высокой проводимостью.

В качестве источника тока был выбран Instek 6006, вольтметр Agilent 33401 с известными входными и выходными параметрами, а также приборными погрешностями на всех диапазонах измерений. Напряжение в разных случаях изменялось от 0 до 60 В.

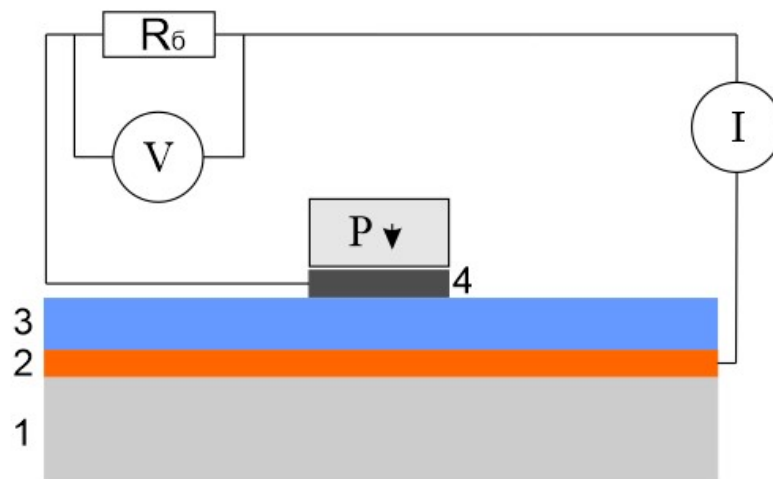


Рис. 2.3. Вид экспериментального образца структуры металл/полимер/металл и схема измерений ВАХ: 1 – стеклянная подложка; 2 – нижний металлический электрод; 3 – полимерная пленка; 4 – верхний металлический электрод; V – вольтметр, I – источник тока, P – устройство, задающее одноосное механическое давление

### 2.2.2. Четырехзондовый метод измерения проводимости

Измерение удельного сопротивления области границы раздела полимер/полимер, производилось четырехзондовым методом. Пропуская ток в разных направлениях через зонды 1 и 2, было измерено напряжение между зондами 3 и 4 и определено сопротивление:

$$R_{12} = \frac{U_{34} - U_{23}}{2I} \quad (2.1)$$

Процесс повторялся для зондов 1 и 4, 2 и 3, далее, удельное сопротивление было определено по формуле:

$$\rho_{1214} = 4,53 \frac{R_{12} - R_{14}}{2} f\left(\frac{R_{12}}{R_{14}}\right) d \quad (2.2)$$

В данной формуле, функция  $f$  определяется соотношением сопротивлений  $Q=R_{12}/R_{14}$ . Значение функции определяется по графику.

В данном случае также определяется удельное сопротивление:

$$\rho_{2334} = 4,53 \frac{R_{23} - R_{34}}{2} f\left(\frac{R_{23}}{R_{34}}\right) d \quad (2.3)$$

далее, определялось искомое среднее значение удельного сопротивления:

$$\rho = \frac{\rho_{1214} + \rho_{2334}}{2} \quad (2.4)$$

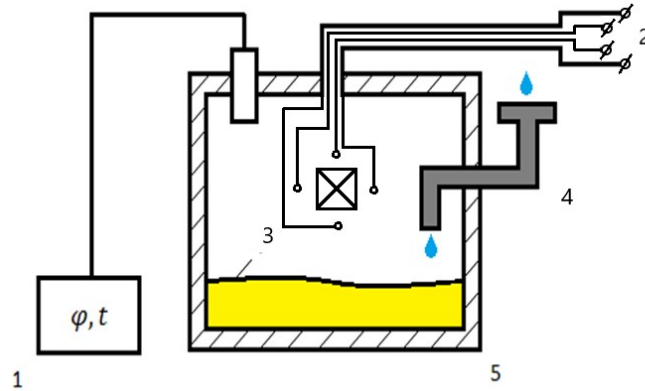


Рис. 2.4. Измерительная установка (1-измеритель влажности; 2 измерительные разъемы; 3 – адсорбент; 4 – отверстие для напуска; 5 – изолированный измерительный объем;

Измерения проводились в специально оборудованной светонепроницаемой металлической ячейке, с контролируемой атмосферой и температурой (рис. 2.4).

### 2.2.3. Методика проведения деформационных измерений

На рисунке 2.5 показан общий вид стального образца, изготовленного для исследования упругих деформаций. Образец представлял собой сегмент в форме полуцилиндра газовой трубы, диаметром 300 мм, шириной 50 мм, толщиной 10

мм. Образец подвергался деформации сжатия путем изменения расстояния между свободными концами сегмента.

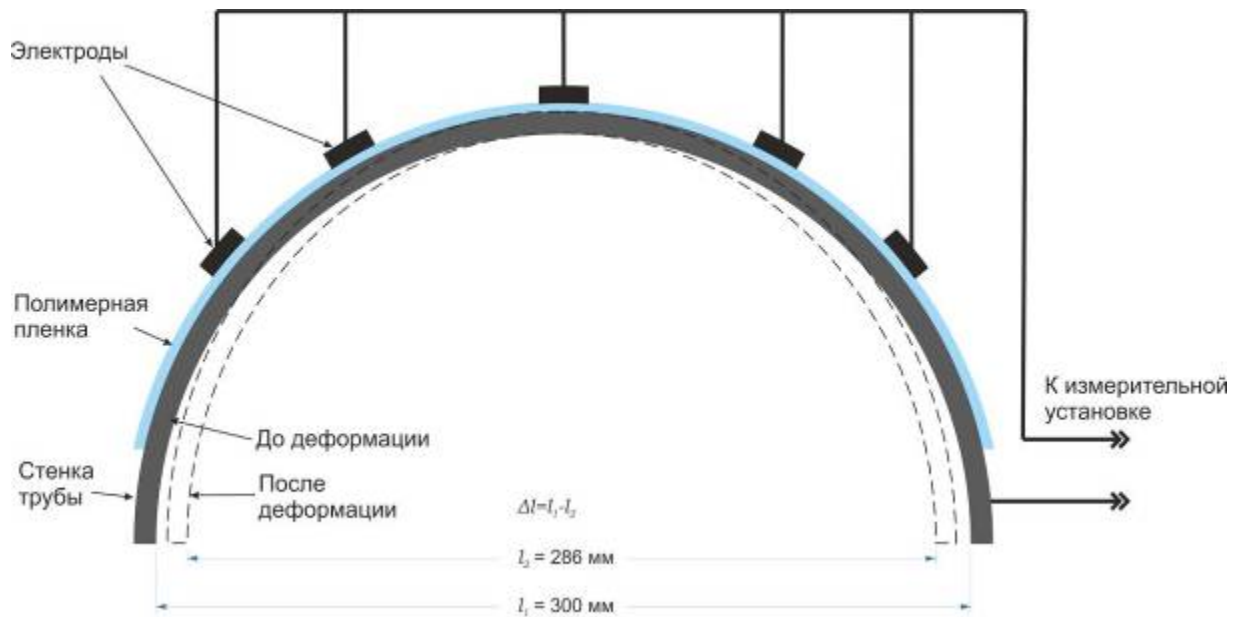


Рис. 2.5. Схема размещения структур металл/полимер/металл на поверхности стального образца

На внешнюю поверхность образца была нанесена пленка ПДФ толщиной около 1 мкм. На внешней поверхности полимерной пленки были закреплены электроды из In круглого сечения площадью  $6 \text{ мм}^2$ , вторым электродом являлся сам стальной образец.

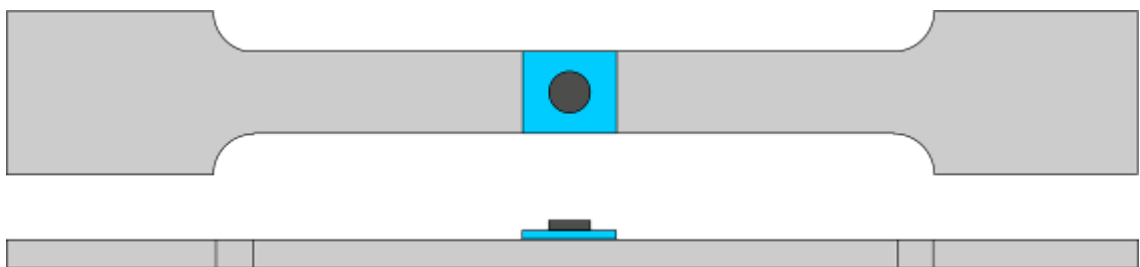
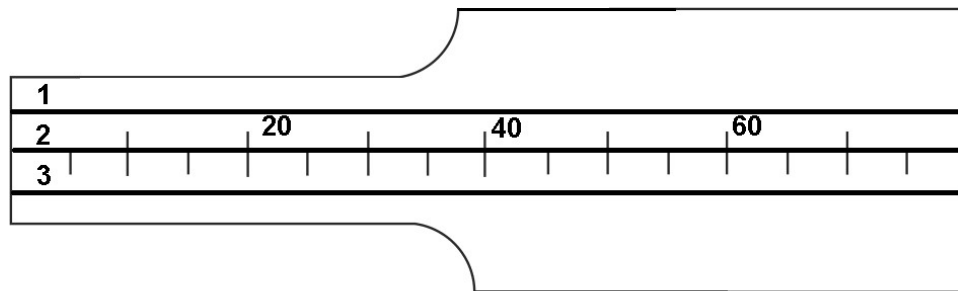


Рис.2.6. Вид экспериментального образца для проведения измерений ВАХ при циклической упругой деформации

Образцы для исследования циклических упругих воздействий, приводящих к необратимым структурным изменениям в металлах, представляли собой

пластины специальной формы, общий вид которых представлен на рисунке 2.6. Пластины были вырезаны из газовой трубы диаметром 1200 мм вдоль оси трубы.

Размеры металлического образца составляли 200x30x5 мм. Такая форма и размеры образцов определялась техническими характеристиками устройства обеспечивающего циклической деформации растяжения. В средней части образца, в области, наибольшей предполагаемой деформации, была нанесена полимерная пленка. Верхний прижимной электрод был изготовлен из In, круглого сечения площадью 6 мм<sup>2</sup>.



а)



б)

Рис. 2.7. Условный вид образца после разрушения полученного в результате деформации растяжения – а), б) фотография экспериментального образца

На рисунке 2.7 представлен общий вид металлического образца подвергнутого деформации растяжением. Растяжение было произведено таким

образом, что наибольшая деформация приходилась на середину образца. Полимерная пленка была нанесена на поверхность образца после деформационного воздействия. Верхний прижимной электрод был изготовлен из In, круглого сечения площадью 6 мм<sup>2</sup>. Основным электродом являлся металлический образец.

#### 2.2.4. Методика измерения интенсивности электролюминесценции

Образцы для измерения интенсивности электролюминесценции были изготовлены в виде многослойной структуры, представленной на рисунке 2.8. На стеклянную подложку с поверхностным слоем из смеси окислов индия и олова ITO, были нанесены последовательно два слоя полимерной пленки методом центрифугирования, а далее алюминиевый электрод, методом термодиффузионного напыления в вакууме. Формировалась структура с инжектором дырок (слой ITO) и инжектором электронов (Al), между которыми располагался двойной слой полимера с постоянной толщиной, но с регулируемым положением границы раздела полимер/полимер.

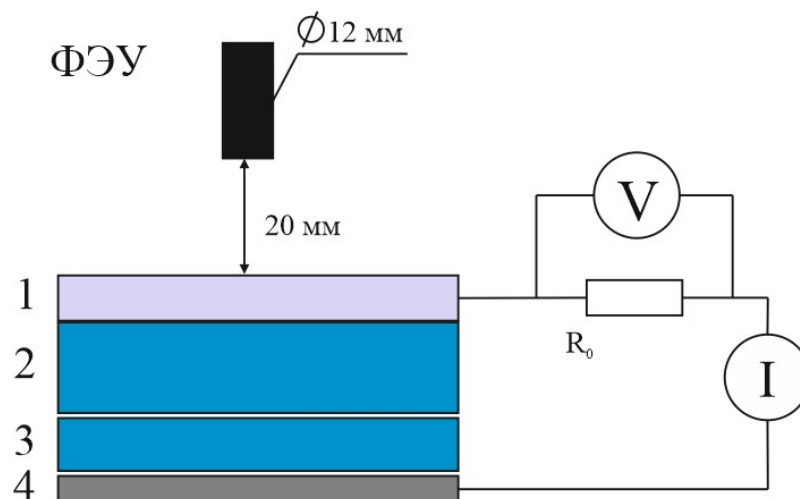


Рис. 2.8. Структура образцов и схема измерения интенсивности электролюминесценция: 1 – слой ITO, 2 – первый слой ПДФ, 3- второй слой ПДФ, 4 – электрод (Al), I – источник тока, V – вольтметр

Измерения интенсивности электролюминесценции были проведены специально изготовленной установке. Образец представлял собой структуру ИТО/полимер/Al. ИТО – смесь окислов индия и олова традиционно используется для инжекции дырок и наносится на поверхность стекла. Алюминиевый электрод часто используется в качестве инжектора электронов. На расстоянии 20 мм от образца, был установлен фотоприемник – фотоэлектронный умножитель. Напряжение было приложено к структуре таким образом, чтобы создавалась двуполярная инжекция.

Было изготовлено два типа образцов, отличающихся количеством слоев – одно- и двухслойные пленки. При этом суммарная толщина пленок была одинаковой. Положение границы раздела полимер/полимер внутри двухслойной структуры было реализовано последовательным поливом пленок друг на друга методом центрифугирования из различных комбинаций растворов полимера разной концентрации.

### **2.3. Атомно-силовое исследование полимерных пленок**

#### **2.3.1. Методика проведения атомно-силовых исследований**

Получение изображений поверхности и измерение морфологических характеристик производилось методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в режиме контактной моды на микроскопе СММ-2000-15Е. По полученным атомно-силовым изображениям поверхности полимерных пленок и границ раздела были определены следующие параметры:

1. Наибольшая высота рельефа.
2. Наименьшая высота рельефа.
3. Максимальная шероховатость поверхности  $R_{\max}$ , определяемая как разность значений наибольшей и наименьшей высоты рельефа.
4. Высоту неровностей рельефа по 10 точкам, то есть сумму средних арифметических абсолютных отклонений точек пяти наибольших минимумов и

пяти наибольших максимумов рельефа в пределах измеренного окна топографии, что соответствует шероховатости, измеренной по 10 точкам  $R_z$ :

$$R_z = \frac{1}{N} \left( \sum_{i=1}^5 H_i \max + \sum_{i=1}^5 H_i \min \right). \quad (2.5)$$

5. Среднеарифметическое отклонение рельефа, что соответствует среднеарифметической шероховатости  $R_a$

$$R_a = \frac{1}{N} \left( \sum_{i=1}^N H_i \right). \quad (2.6)$$

6. Среднеквадратичную шероховатость

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{N} \left( \sum_{i=1}^N H_i^2 \right)}. \quad (2.7)$$

В данной работе в качестве параметров, характеризующих качество и состояние поверхностной топологии, определялись параметры  $R_a$  и  $R_q$ , то есть среднеарифметическая и среднеквадратичная шероховатости.

Измерение толщины полимерных пленок и металлических электродов, нанесенных методом термодиффузионного напыления производилось следующим образом. Часть полимерной либо металлической пленки удалялась механическим путем с поверхности подложки медной заостренной иглой. Область поверхности образца, содержащую переход от полимерной пленки к подложке сканировалось в атомно-силовой моде. Полученные АСМ-изображения подвергались вычитанию естественного наклона для возможности более точного определения геометрических и морфологических характеристик.

Далее проводилась линия сечения поверхности образца (рис. 2.9. а), по которому определялась разность высот, между маркерами, установленными на пересечении с разными типами поверхностей. Маркеры устанавливались в тех областях линии сечения поверхности, где отсутствовали случайные дефекты поверхности пленки и подложки, а также загибы и разрывы края пленки. Таким образом, разность этих высот, равная 120,6 нм (387,3 и 266,9 нм на рис. 2.9. а) и соответствовала толщине полимерной либо металлической пленки.

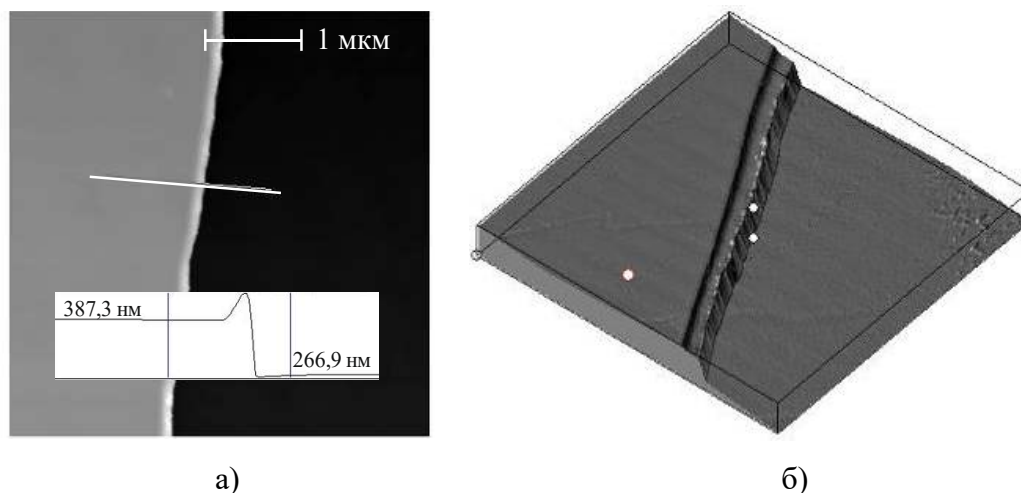


Рис. 2.9. Атомно-силовое изображение и трехмерное представление поверхности образца: а) изображение края скола с профилем сечения поверхности, б) трехмерное изображение края скола полимерной пленки

Для наглядности, на рисунке 2.9. б) представлено изображение края скола полимерной пленки на кремниевой подложке в трехмерном виде.

### 2.3.2. Морфология полимерных пленок на гидрофобных подложках

В строении полимерных пленок можно выделить следующие структурные единицы: молекулярное строение, макромолекулярное строение, надмолекулярные образования, ассоциаты и агломераты, гели. Кроме этого, следует различать структуру свободной поверхности, объема полимера и границы раздела металл/полимер, полимер/полимер. Образцы для исследований были изготовлены следующим образом. Были изготовлены подложки из различных материалов, обладающих как гидрофильными, так и гидрофобными свойствами. Гидрофилизация поверхности достигалась предварительной обработкой подложек циклогексаноном. Гидрофобизация достигалась обработкой поверхности этиловым спиртом. Шероховатость подложек была определена методом АСМ. Для кремния, шероховатость не превышала 0,2 нм (по измерениям

среднеквадратичной шероховатости в локальной области  $5 \times 5$  мкм). Самая большая шероховатость была у стальных подложек и достигала 25 нм.

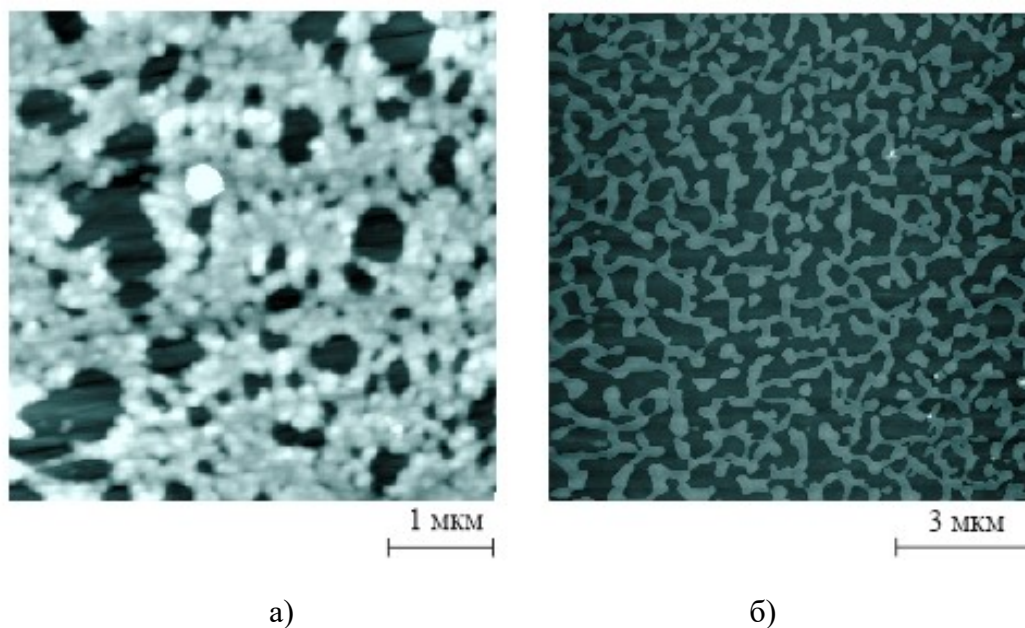


Рис. 2.10. Морфология полимерных пленок на гидрофобной поверхности: а) материал подложки сталь, б) материал подложки кремний

Далее, на очищенные подложки наносился 0.01-15% раствор полидифениленфталида (ПДФ) в циклогексаноне методом центрифугирования в течение 20 с, при частоте 1000, 2000 и 3000 об/мин. Определение толщины пленок производилось методом АСМ. Для этого, пленки подвергались сколу с помощью заостренной медной проволоки. По АСМ-изображению края скола проводилась линия сечения поверхности. Полученный профиль подвергался исправлению естественного наклона для возможности получения более точных значений перепада высот. Так как разрешение микроскопа по высоте составляла всего несколько десятых нм, приборная погрешность при определении толщин не учитывалась.

В результате анализа АСМ-изображений, было получено, что на гидрофобных подложках, в особенности, при малых толщинах пленок, до 50 нм, по всей площади пленок наблюдались сквозные отверстия. Пленки были сильно неоднородны, в том числе. Были получены островковые пленки (рис 2.10. а, б). В

то же время, при толщинах, более 50 нм (концентрации раствора от 2 вес.%) пленки были без сквозных отверстий и существенных дефектов.

### 2.3.3. Морфология полимерных пленок на гидрофильных подложках

В случае использования гидрофильных подложек, удалось получить сплошные однородные пленки вплоть до толщин порядка 3 нм (рис. 2.11). Скорее всего, такая толщина соответствует мономолекулярной пленке.

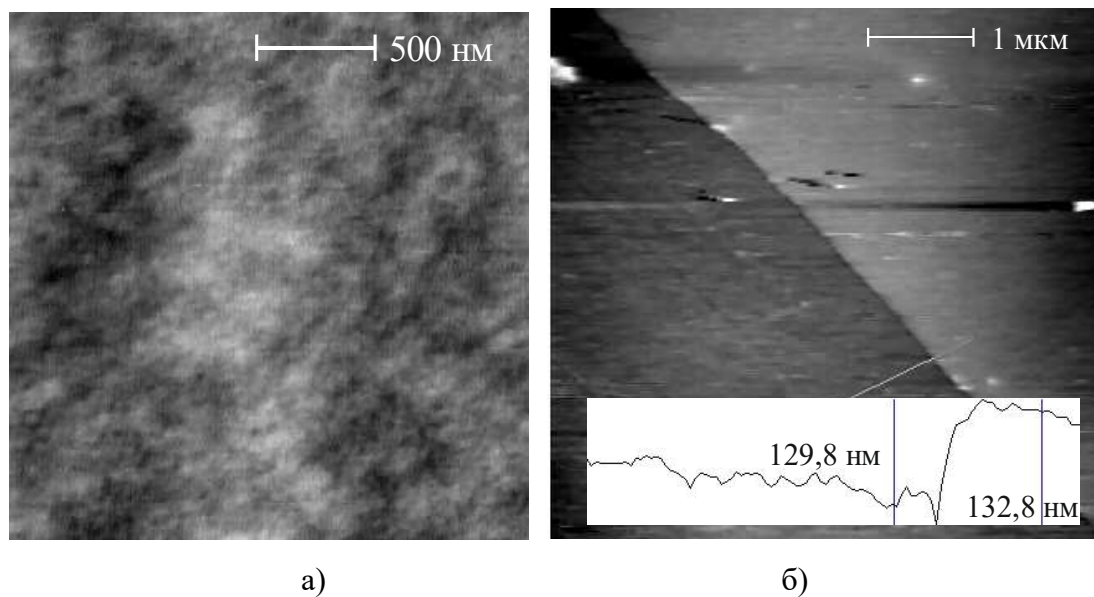


Рис. 2.11 АСМ-изображения: а) поверхности полимерной пленки, б) края скола полимерной пленки и профиль сечения поверхности

Более темная часть рисунка, слева, соответствует поверхности кремния. Более светлая – поверхность полимерной пленки. Важно отметить, что среднеквадратичная шероховатость поверхности пленки сопоставима с шероховатостью поверхности подложки. Среднеквадратичная шероховатость составляет 0.3-0.4 нм для полимера и 0.2-0.3 нм для поверхности кремния.

На рисунке 2.12.б представлен график зависимости шероховатости поверхности пленки от концентрации раствора полимера. В целом, зависимость хорошо аппроксимируется линейной функцией. Однако наблюдается довольно заметные отклонения от линейности в области концентраций 1-2 вес. %.

На графиках (рис. 2.13.а и б) можно выделить три участка. Для концентраций, менее 0,3%, участок 1, толщина пленки слабо зависит от концентрации. На участке 2 наблюдается резкий рост толщины пленки.

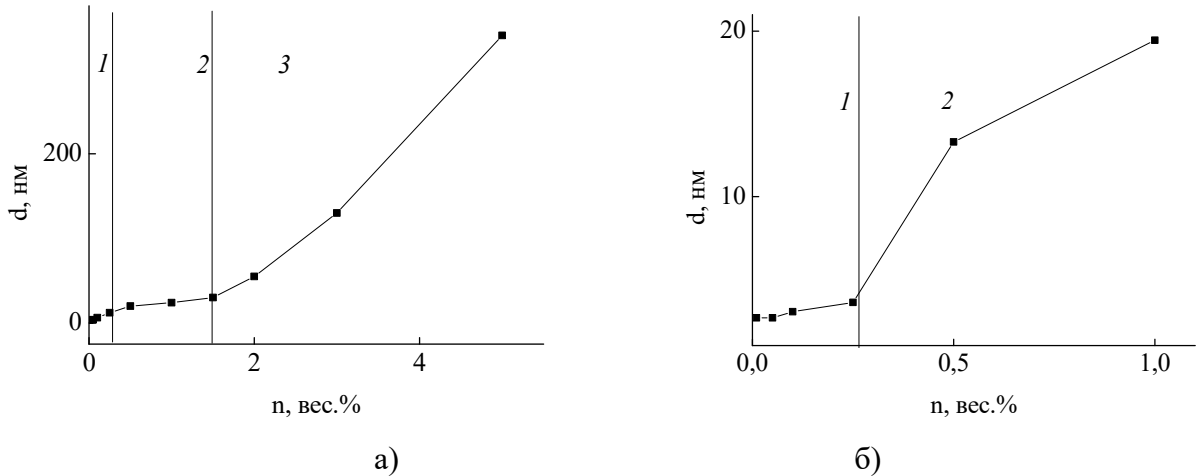


Рис. 2.13 Концентрационная зависимость толщины при изготовлении пленок методом центрифугирования, для концентраций от 0.1. до 5,0 вес.% а) и для концентраций от 0.1. до 1,0 вес.% б)

В области концентраций 1-2 вес. %, наблюдается перегиб, и далее, на участке 3 наблюдается монотонный рост толщины пленки от концентрации. Известно, что подобные изменения могут быть связаны с изменением вязкости раствора [180]. Известно также, что относительно слабые растворы полимеров обладают меньшей вязкостью, вследствие слабой ассоциации макромолекул (участок 1 на рис 2.13. а, б). Также пленкообразование при таких низких концентрациях сильно зависит от энергетического взаимодействия макромолекул с поверхностью подложки, что отражается в слабой зависимости толщины пленок от концентрации раствора. С увеличением концентрации, в растворе образуются клубки и ассоциаты макромолекул (участки 2 и 3 на рис 2.13.а), а также влияние адгезионных процессов уменьшается, но возрастают силы когезии. Перегиб на графике может соответствовать такому резкому росту влияния сил когезии, что в свою очередь обусловлено преобладанием в растворе макромолекулярных ассоциатов.

В зависимости от быстроты испарения растворителя из раствора и удаления растворителя из области границы раздела фаз раствор-газ, кинетика макромолекул в растворе будут способствовать разному механизму адсорбции на поверхности подложки и, в конечном счете, разной надмолекулярной структуре формирующихся пленок. Также следует учесть, что в процессе испарения, происходит увеличение концентрации раствора, а равно увеличение вязкости раствора и уменьшение подвижности макромолекул. Так как испарение растворителя в описанных экспериментах происходит быстро, (30 минут на воздухе при температуре 20 °С и 30 минут при температуре 150 °С до полного удаления растворителя), в формировании надмолекулярной структуры полимерной пленки будет заметно влияние структуры наносимого раствора полимера.

Для проверки данных выводов, были проведены дальнейшие исследования.

#### 2.3.4. Исследование надмолекулярного строения полимерных пленок

Как было показано ранее, метод АСМ не позволил выявить особенности надмолекулярного строения поверхности пленок ПДФ. Поверхность пленок ровная, гладкая, однородная. В работе [156] было получено изображение поверхности пленок ПДФ методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), позволившим выявить строение поверхности на молекулярном уровне. Из результатов этой работы следует, что на поверхности могут наблюдаться квазикристаллические участки с вытянутыми полимерными цепями. По всей видимости, подобное наблюдается благодаря действию сил стерического характера и сил поверхностного натяжения. Так как силы когезии в этом случае относительно малы, при формировании полимерной пленки, что происходит уже в первые минуты после нанесения раствора, а также вследствие быстрого испарения растворителя, макромолекулы не успевают ассоциировать. Вследствие совокупности описанных причин, независимо от концентрации раствор полимера,

из которого изготовлена пленка, особенности надмолекулярного строения пленок на поверхности пленок обнаружить не удалось [180]. В этой связи, различными методами удалялся поверхностный слой, для выявления надмолекулярного строения пленок ПДФ.

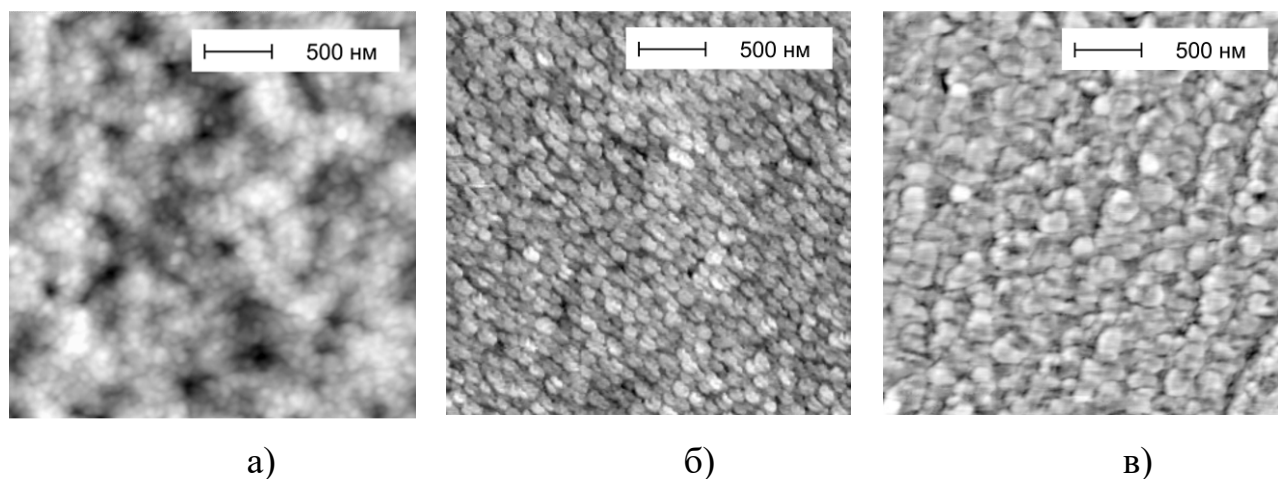


Рис. 2.14 Изображение надмолекулярной структуры, выявленной, а) методом скола, б) методом травления, в) при формировании в парах растворителя

На рисунке 2.14.а представлено изображение надмолекулярной структуры, выявленной методом скола полимерной пленки, травления в парах серной кислоты (рис. 2.14.б) и формированием полимерной пленки в концентрированных парах циклогексанона (рис. 2.14.в). Близкие по размерам и структуре, надмолекулярные образования (ассоциаты) представляют собой эллипсоидальные структуры, гранулометрический максимум диаметра приходится на 30-50 нм по результатам первых двух методов и 100-200 нм методом формирования в парах растворителя. Расчет, проведенный с использованием модели статистического клубка, показал, что один ассоциат может состоять из порядка 100 макромолекулярных клубков.

На рисунке 2.15.а представлено трехмерное изображение края скола пленки на поверхности кремния. На рисунке хорошо видно наличие надмолекулярных образований в верхней пленке. В результате АСМ-исследований можно предположить, что тонкие пленки ПДФ имеют структуру, представленную на рис. 2.15.б.

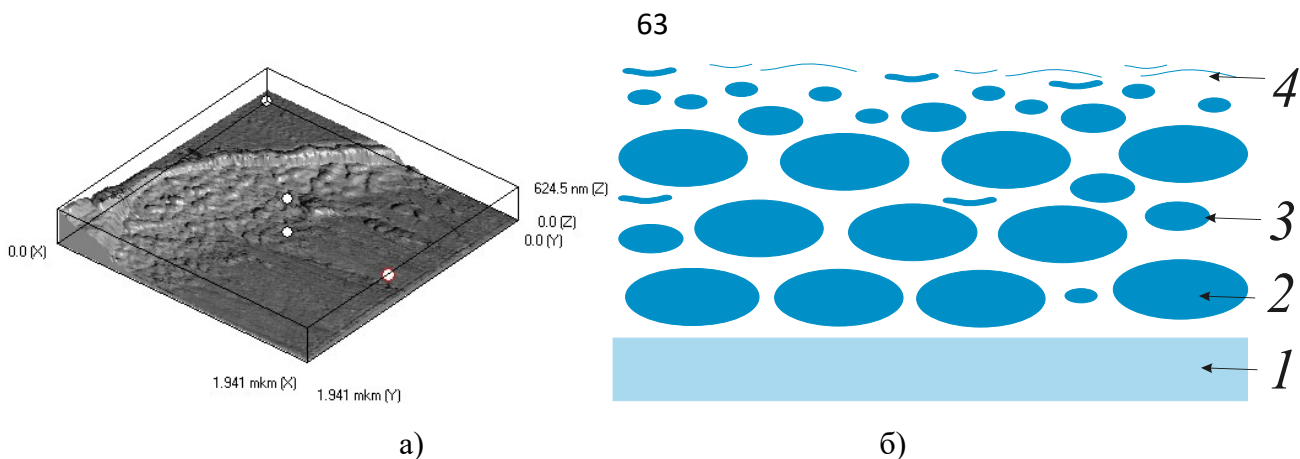


Рис. 2.15 Трехмерное изображение пленки ПДФ на кремнии, а); предполагаемая структура пленки б), 1 – подложка, 2 – ассоциаты, 3 – клубки, 4 – линейные фрагменты макромолекул

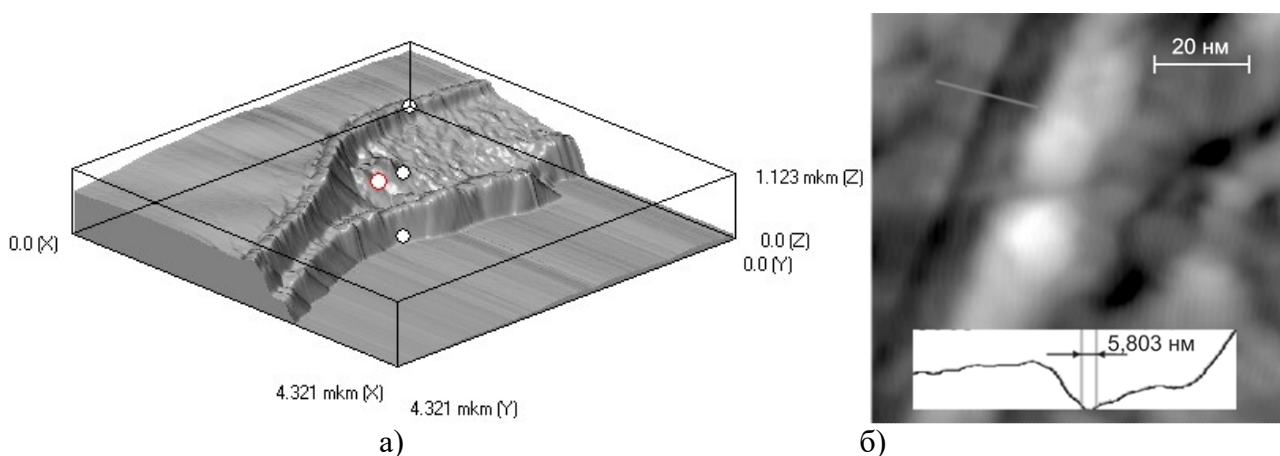


Рис. 2.16. Трехмерное АСМ-изображение края скола двух полимерных пленок а) и увеличенное изображение границы раздела полимерных пленок б)

На рисунке 2.16.а представлено трехмерное изображение края скола двухслойной полимерной пленки. Хорошо видно наличие границы раздела между двумя полимерными пленками. Из анализа увеличенного изображения границы раздела, рисунок 2.16.б, можно сделать вывод, что между двумя полимерными пленками наблюдается переходный слой, толщиной порядка 5 нм.

## 2.4. Квантово-химическое моделирование молекулярного строения

В процессе полимеризации ПДФ используются хлорзамещенные ариленфталиды. В процессе поликонденсации формируются молекулы и

фрагменты молекул, отличающиеся своей конфигурацией. Основными типами конфигураций являются четыре: линейная и спиральная синдиотактическая, линейная и спиральная изотактическая.

В процессе квантово-химического моделирования, были заданы молекулярные фрагменты, состоящие из 9 и 18 звеньев. После оптимизации геометрии, были получены структуры, представленные на рисунке 2.17.

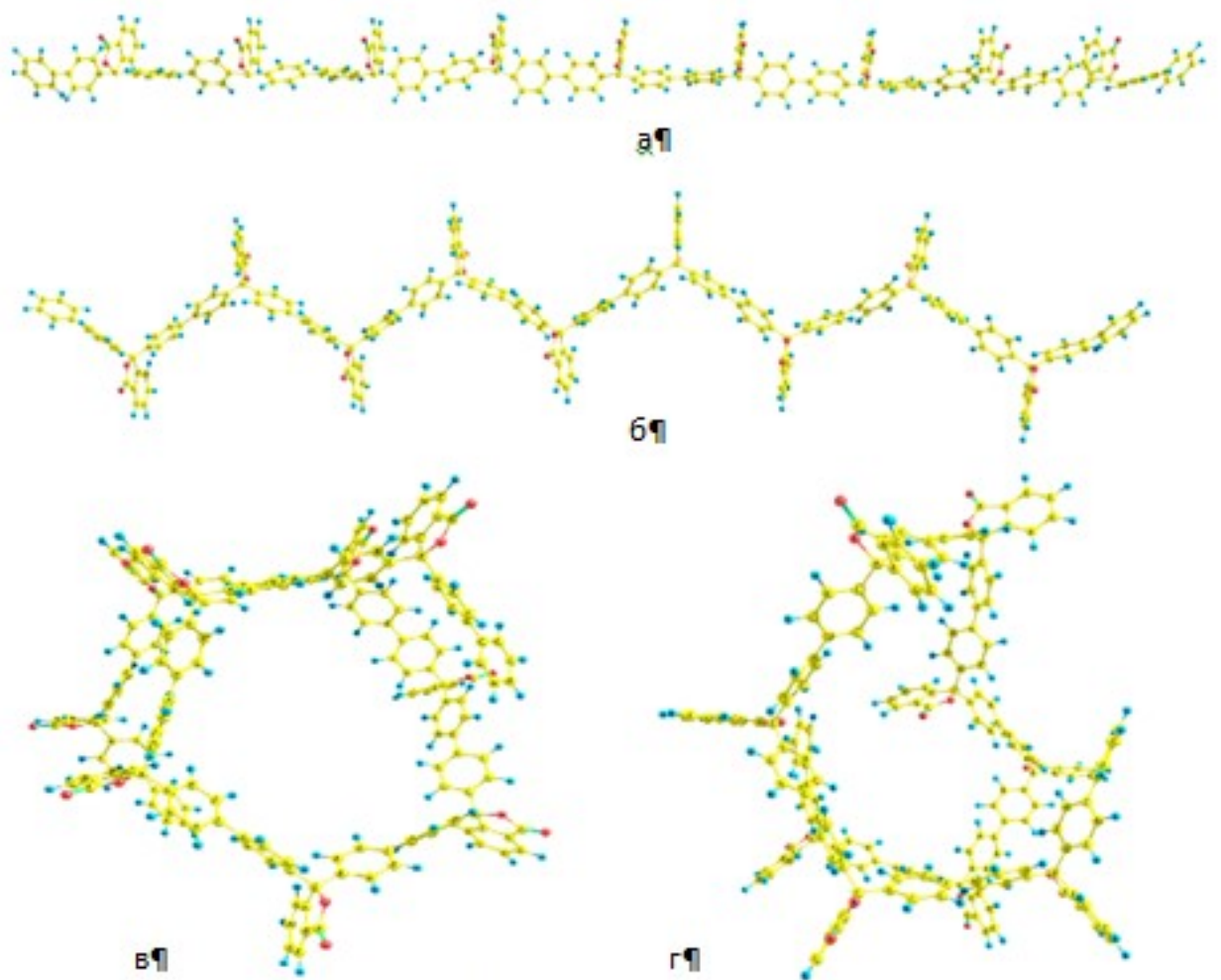


Рис. 2.17. Модельные представления четырех видов конфигураций фрагментов молекул ПДФ: а - линейная изотактическая; б - линейная синдиотактическая; в – спиральная изотактическая; г – спиральная синдиотактическая.

После оптимизации геометрии, квантово-химическим методом В3LYP/6-31G(d), хорошо описывающим поведение высокомолекулярных систем были рассчитаны основные энергетические характеристики полученных фрагментов,

которые представлены в таблице 2.1. Полные энергии у всех типов рассматриваемых структур оказались одинаковыми. В то же время, наименьшая энтальпия была у линейной синдиотактической и спиральной изотактической конфигураций (рис. 2.17.б, в). Следует отметить, что, несмотря на то, что все четыре типа конфигурации могут быть термодинамически выгодными и, соответственно, встречаться в реальных растворах, спиральные изотактические фрагменты проявляют тенденцию к закручиванию в спираль второго порядка, что является немаловажной предпосылкой образования ассоциатов. Полученные данные позволяют предположить, что два типа конфигураций (линейная синдиотактическая и спиральная изотактическая) должны обладать большей вероятностью образования в реальном растворе.

Поперечные размеры линейной синдиотактической и спиральной изотактической конфигурации по результатам квантово-химических расчетов составляют соответственно 1,51 нм и 2,46 нм. Поперечные размеры молекул, полученные методами квантово-химических расчетов хорошо согласуются с толщиной пленок, полученных методом центрифугирования. Минимальная толщина таких пленок составляла 3 нм. Учитывая стерические эффекты, действия сил поверхностного натяжения, силы адгезии, можно сделать вывод, что методом центрифугирования удастся получить мономолекулярные пленки ПДФ.

Таблица 2.1. Энергетические характеристики фрагментов молекул ПДФ

Конфигурация	Линейная изотактическая я	Линейная синдиотактиче ская	Спиральная изотактическая я	Спиральная синдиотактиче ская
$E_{полн}$ (без оптимизации), $10^6$ кДж/моль	-3,077	-3,083	-3,083	-3,081
$E_{полн}$ (после оптимизации), $10^6$ кДж/моль	-3,083	-3,083	-3,083	-3,083

Таким образом, из анализа возможных конфигураций фрагментов макромолекул, становится ясно, что боковые фталидные группировки ПДФ могут обладать высоким ориентационным порядком относительно скелетной части молекулы. Учитывая достаточно высокое значение дипольного момента, 5,6 Д, ожидается также высокая степень поверхностной поляризации. Очевидно, что именно это обстоятельство не позволяет наблюдать на поверхности пленок, сформированных в открытой атмосфере, так как поверхностное упорядочение приводит к вытягиванию и линейаризации фрагментов макромолекул, на границе раздела жидкость/газ.

## 2.5. Учет погрешностей измерений

Определение погрешностей измерений производилось общепринятым методом для прямых и косвенных измерений. В работе учитывались приборные и случайные погрешности. Определение случайных погрешностей при прямых измерениях производились по следующей методике. При одних и тех же внешних условиях, производилось не менее пяти измерений  $n$  измерений, где  $x_i$  – результат  $i$ -го измерения. Далее вычислялось наиболее вероятное значение измеряемой величины, как среднее арифметическое:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \quad (2.8)$$

учитывая, что,  $\bar{x} \rightarrow x_{ист}$  при  $n \rightarrow \infty$ . Была вычислена среднеквадратичная ошибка отдельных измерений по формуле:

$$S_{x_i} = \sqrt{\frac{\sum (\bar{x} - x_i)^2}{n - 1}}. \quad (2.9)$$

В случае косвенных измерений, определение погрешностей было проведено следующим образом. Измеряемая величина является функцией переменных  $x_i$ ,

$$U = f(x), \quad (2.10)$$

причем, известно, что  $x = \bar{x} \pm \Delta x$ , тогда  $\bar{U} = f(\bar{x})$ . Очевидно, что

$$\bar{U} \pm dU = f(\bar{x} \pm dx), \quad (2.11)$$

откуда, по теореме Тейлора следует:

$$f(\bar{x} \pm dx) = f(\bar{x}) \pm f'(\bar{x})dx \pm \frac{f''(\bar{x})}{2!}(dx)^2. \quad (2.12)$$

Так как  $\Delta x$  мало ( $\Delta x \ll \bar{x}$ ), то, пренебрегая членами второго и более порядков, окончательно записываем:

$$\Delta U = dU = f'(\bar{x})\Delta x \quad (2.13)$$

Так как, обычно переменных несколько, то  $\Delta U$  вычисляется как функция многих переменных  $U = f(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n)$ , тогда:

$$\Delta U = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f(\bar{x})}{\partial x_i} \right)^2 \Delta x_i^2}, \quad (2.14)$$

где проведено суммирование частных погрешностей по всем переменным.

Относительная погрешность вычислялась согласно выражению:

$$\varepsilon_U = \frac{\Delta U}{\bar{U}} = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left( \frac{1}{f} \frac{\partial f}{\partial x_i} \Delta x_i \right)^2}. \quad (2.15)$$

Для удобства вычислений, было использовано соотношение:

$$\frac{\Delta U}{\bar{U}} = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial \ln f}{\partial x_i} \Delta x_i \right)^2}. \quad (2.16)$$

В том случае, когда измерения не могли обеспечить высокой точности, менее 5%, то случайные погрешности не учитывались и за конечную ошибку измерения принимались ошибки измерения приборов, в том числе. Определённые по классу точности прибора.

Следует отметить, что при определении погрешности измерения толщины полимерных пленок и металлических электродов методом АСМ, приборная погрешность составляла 0.3 нм. В данном случае, при относительно больших толщинах, более 40 нм, погрешность определялась методом вычисления случайной ошибки и достигала 15% при измерениях сверхмалых толщин порядка

2 нм. При измерении вольтамперных характеристик, учитывалась минимальная чувствительность прибора в области начала ВАХ, а также контактная разность потенциалов, которая в случае симметричных образцов устранялась методом смены полярности, либо учитывалась при расчетах.

## Глава 3. ЭЛЕКТРОННОЕ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЕ В ПЛЕНКАХ ПОЛИДИФЕНИЛЕНФТАЛИДА

### 3.1. Зависимость электронного переключения от материала электрода при переключении давлением

Впервые электронный переход пленок ПДФ в ВПС, инициированный малым одноосным давлением, был описан в работах [153-155]. В этих работах было показано, что переключение, вызванное давлением, носит пороговый характер. Было установлено, что существует два взаимосвязанных параметра: толщина и критическое давление. С одной стороны, критически важной является толщина полимерной пленки, так как выше определенных толщин, этот эффект не наблюдается. При этом пленки толщиной менее 100 нм изначально могут находиться в ВПС либо переходить в такое состояние спонтанно. С другой стороны, величина давления, при котором происходит переключение в ВПС, составляет десятки и сотни кПа. Оно аномально мало для того, чтобы вызвать перекрытие занятых и незанятых электронами состояний (зон) или хотя бы значительное уменьшение ширины запрещенной зоны в материале с  $E_g \sim 4$  эВ [181].

Необходимо учитывать, что переход в высокопроводящее состояние происходит в структуре металл/полимер/металл. Очевидно, что условия контактирования полимерной пленки с металлом также могут влиять на параметры перехода по давлению. Потенциальный барьер на границе раздела зависит не только от свойств полимерного материала, но и от металла и его эффективной работы выхода.

В связи с этим, были проведены комплексные исследования электронного переключения в структуре металл/полимер/металл по давлению в зависимости от эффективной работы выхода металла, напряжения и других параметров с целью выявления основных закономерностей изменения параметров носителей заряда вблизи перехода и высоты потенциального барьера на границе металл/полимер.

Методика проведения измерений описана выше в параграфе 2.4. Пленочные образцы были изготовлены на стеклянных подложках. Металлические электроды были изготовлены на поверхности стекла методом термодиффузионного осаждения в вакууме. Затем методом центрифугирования наносилась полимерная пленка. Верхний прижимной электрод был изготовлен из пластины In, площадь поверхности электрода составляла 3 мм<sup>2</sup>. Давление на верхний электрод плавно регулировалось в интервале от 0 до 1800 кПа. В качестве материала нижнего электрода были использованы Al, Cu, Cr – металлы с различными работами выхода электрона: 4.2 эВ, 4.36 эВ и 4.6 эВ соответственно.

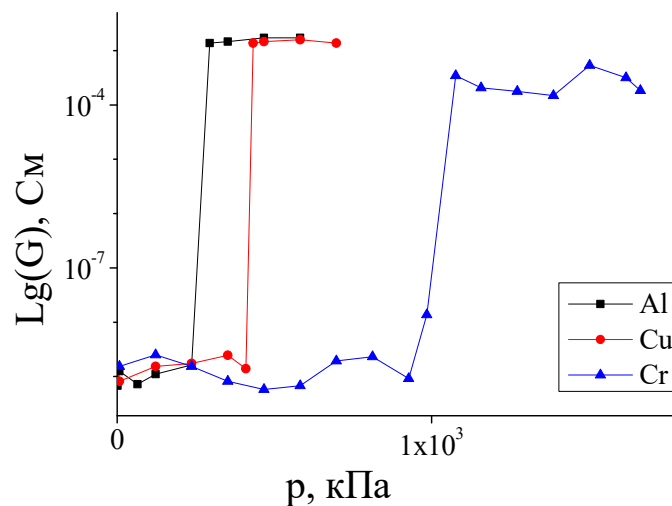


Рис. 3.1 Проводимость в структуре металл/полимер/металл при одноосном механическом давлении, толщина пленки ПДФ составляла 300 нм.

Выбор металла для верхнего прижимного электрода осуществлялся из соображения близости РВЭ индия к эффективной работе выхода (ЭРВ) полимера. В данном случае под ЭРВ понималась разница между уровнем Ферми полимера и уровнем вакуума. Пластичность материала электрода посолила избежать тривиальных явлений возникновения микроконтактов. Величина одноосного механического давления, подбиралось с учетом возможности переключения пленок в состояние с высокой проводимостью при заданных толщинах полимерных пленок, при относительно небольших значениях разности

потенциалов на электродах, исключая тривиальные явления пробоя диэлектрической прослойки.

На рисунке 3.1. представлены зависимости проводимости от одноосного механического давления в структурах, с разными электродами. При небольших значениях механического давления, полимерная пленка находится в диэлектрическом состоянии. Однако при достижении порогового значения, разного, для различных металлов, наблюдается резкий, скачкообразный переход в ВПС. Дальнейший рост давления не приводит к изменению величины проводимости полимерной пленки, так как эталонное сопротивление  $R_b$  ограничивает ток через структуру.

Из проведенных измерений можно констатировать, что в зависимости от вида металла, а именно при увеличении РВЭ в ряду Al, Cu, Cr, происходит изменение величины  $P_{пор}$ . В частности, увеличение РВЭ приводит к увеличению  $P_{пор}$  в следующей последовательности: 237 кПа; 410 кПа; 985 кПа (рис. 3.1.).

Можно предположить, что подобная корреляция связана с изменением высоты потенциального барьера на границе раздела металл/полимер. В работах [163, 164] были хорошо описаны механизмы формирования потенциального барьера на границе раздела полимер/металл. Из этой теории следует, что для различных полимерных материалов, высоту потенциального барьера можно определить по следующему выражению:

$$U_b = \varphi_m - \xi_{pol}, \quad (3.1)$$

где  $U_b$  – высота потенциального барьера на границе металл/полимер,  $\varphi_m$  – работа выхода электрона из металла,  $\xi_{pol}$  – энергия электронного сродства к электрону полимера. Однако в рассмотренном случае может быть справедлива следующая формула:

$$U_b = \varphi_m - \varphi_{pol}, \quad (3.2)$$

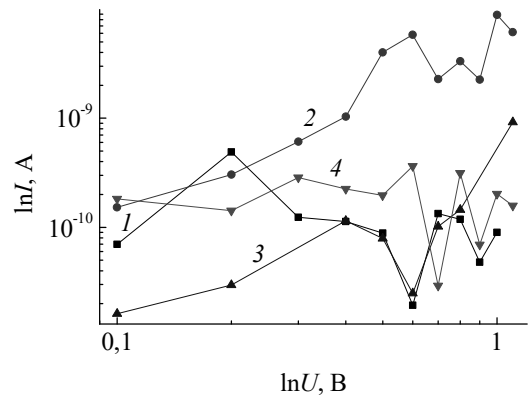
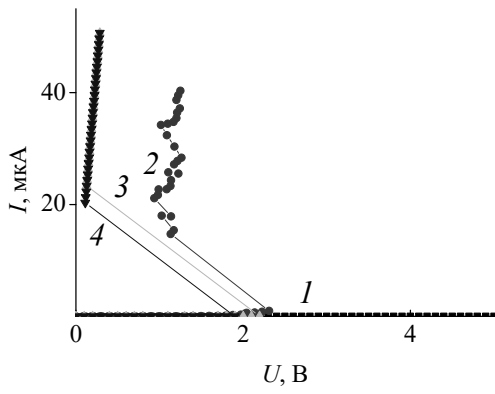
где  $\varphi_{pol}$  – РВЭ полимера. То есть, потенциальный барьер определяется разностью работы выхода из металла и полимера. Имеются также экспериментальные подтверждения данного предположения [169].

Необходимо отметить, что ранее неоднократно отмечалось необъяснимо заниженное значение потенциального барьера [182] в структуре с полимерной границей, но соответствующее значению  $U_b$ , определенному согласно формуле 3.2. Следовательно, при близких значениях  $\phi_m$  и  $\phi_{pol}$  величина потенциального барьера должна быть небольшой.

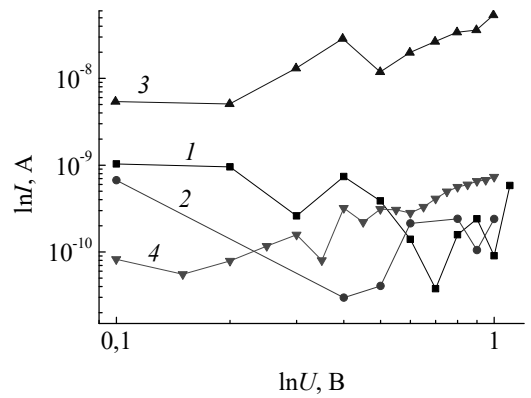
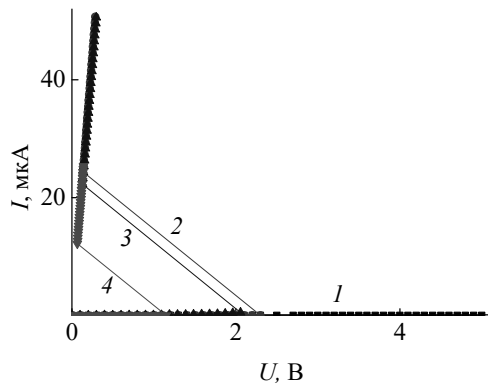
Очевидно, что при постоянной величине  $\phi_{pol}$ , транспорт носителей заряда через границу раздела полимер/металл будет определяться работой выхода электрона из инжектирующего электрода. Влияние материала электрода также должно отразиться на параметрах перехода диэлектрик-проводник, индуцированного, каким-либо внешним воздействием в гетероструктуре металл/полимер/металл, что и наблюдается в проведенном эксперименте (рис 3.1).

Для оценки характера изменения параметров носителей заряда, были проведены измерения вольт-амперных характеристик в зависимости от величины приложенного давления. На рисунках 3.2 представлены вольт-амперные характеристики структур с различными металлами в качестве электродов. Для всех видов структур ВАХ измерялись при четырех значениях приложенного давления величиной 65кПа; 122 кПа; 180 кПа; 237 кПа. Минимальное давление равное 65 кПа обеспечивало надежный электрический контакт прижимного электрода. При этом давлении ВАХ близка к линейной зависимости, которая при больших напряжениях становится сверхлинейной.

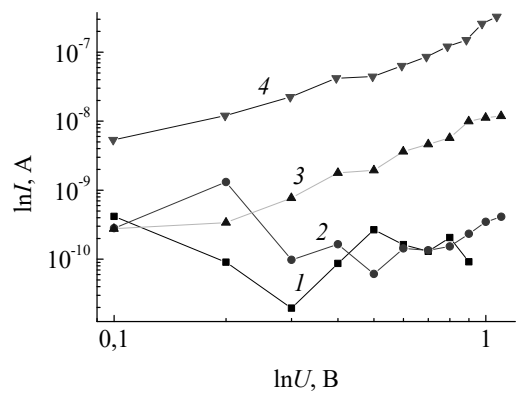
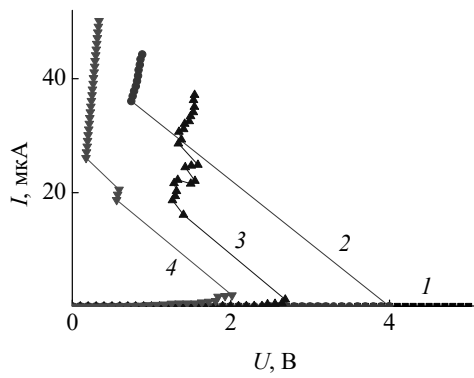
Увеличение давления приводит к существенному изменению вида ВАХ. При достижении определенного порогового напряжения  $U_{thr}$  на ВАХ возникают области резкого увеличения тока в узком интервале напряжений. Например, в случае медного электрода при давлении 122 кПа скачок тока наблюдается при достижении порогового напряжения 2,3 В (рис. 3.2. а). При этом величина тока увеличивается на 5 порядков. Такая тенденция сохраняется при измерении ВАХ образца при давлении 180 кПа и 237 кПа (рис. 3.2. а).  $U_{thr}$  при этом уменьшается до 2,1 и 1,2 В соответственно.



а)



б)



в)

Рис. 3.2: Вид ВАХ экспериментальных образцов в зависимости от давления, приложенного к образцу. Справа показан вид ВАХ в предпереходной области напряжений. а) соответствует Al, б) соответствует Si, в) соответствует Sr.

Известно [171], что в структуре металл/ПДФ/металл транспорт носителей заряда осуществляется за счет инжекции носителей заряда из электродов. Этот транспорт ограничен объемным зарядом полимерной пленки.

В связи с этим, резкий рост тока при достижении  $U_{thr}$  можно интерпретировать, как области предельного заполнения ловушек. Измерение в режиме ограничения тока балластным сопротивлением (режим генератора тока) позволяет визуализировать области отрицательного дифференциального сопротивления на ВАХ. Аналогичные закономерности наблюдаются и для образцов с электродами из алюминия и хрома (рис. 3.2. б и в), но с отличающимися друг от друга параметрами  $U_{thr}$ .

Из анализа полученных ВАХ следует, что при увеличении одноосного механического давления, приложенного к структуре, пороговое напряжение смещается в сторону уменьшения (рис.3.3).

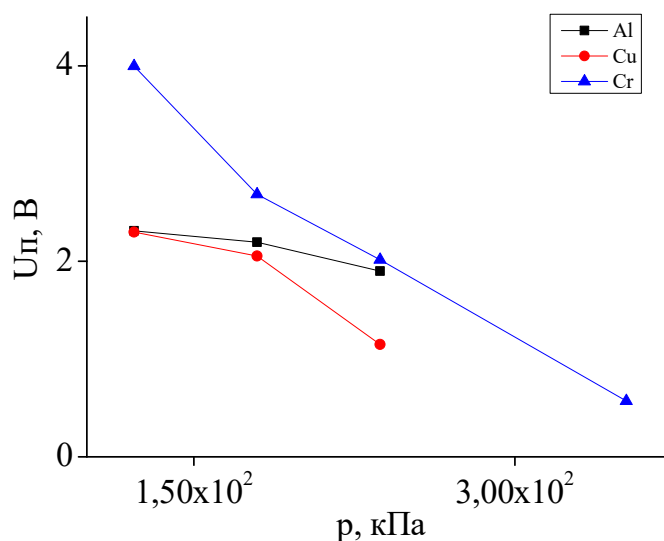


Рис. 3.3. Изменение порогового напряжения при различной величине одноосного механического давления

На большинстве измеренных ВАХ переход от линейного участка ВАХ к сверхлинейному совпадает с областью резкого роста тока. Известно [13], что режим ПЗЛ возникает, когда положение квазиуровня Ферми совпадает с областью локализации ловушек. Можно предположить, что внешнее давление способствует

смещению квазиуровня Ферми в область локализации ловушечных состояний. Это может происходить за счет изменения концентрации поверхностных состояний на границе раздела металл/полимер при воздействии давления, например, их частичного разрушения. Подобный механизм ранее был описан в работах [183, 184]. Очевидно, что подобное перераспределение зарядов на поверхности раздела должно привести к изменению параметров потенциального барьера. Это может означать, что переход от линейной к сверхлинейной ловушечной ВАХ практически совпадает с режимом предельного заполнения ловушек, который инициирует резкое увеличение тока.

Этот подход не противоречит другим известным фактам. В частности, согласно данным термостимулированной люминесценции, в спектре ловушечных состояний ПДФ присутствует зона глубоких ловушек с максимумом распределения при  $E \sim 1,8$  эВ [166]. По разным оценкам энергия этих ловушек близка к энергии Ферми полимера, отличаясь от нее на 0,1 – 0,3 эВ. В то же время, при увеличении плотности и заселенности этих состояний возможен переход от прыжкового механизма к зонному.

В связи с этим, для оценок подвижности и концентрации носителей заряда были выбраны значения напряжений, соответствующие на ВАХ началу участка полного заполнения ловушек.

Согласно инжекционной модели зависимость тока от напряжения на линейном участке при малых напряжениях определяется следующим образом:

$$J = en_0\mu \frac{U_n}{L} , \quad (3.3)$$

где  $J$  – плотность тока,  $e$  – заряд электрона,  $n_0$  – равновесная концентрация заряда,  $\mu$  – подвижность носителей заряда,  $U_n$  – напряжение на электродах,  $L$  – расстояние между электродами. Омический участок ВАХ переходит в сверхлинейный при достижении напряжением определенного значения  $U_n$ . При этом напряжении концентрация инжектированных носителей заряда сравнивается с концентрацией собственных носителей. ВАХ при  $U > U_n$  описывается выражением (3.4):

$$J = \varepsilon\varepsilon_0\mu \frac{U_n^2}{L^3}, \quad (3.4)$$

где  $\varepsilon$  и  $\varepsilon_0$  диэлектрические проницаемости полимера и вакуума соответственно. Из (3.3) и (3.4) приравняв правые стороны уравнений при  $U=U_n$ , можно получить выражение для концентрации собственных носителей заряда:

$$n_0 = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 U_n}{eL^2}, \quad (3.5)$$

и подвижности носителей заряда:

$$\mu = \frac{JL^3}{\varepsilon\varepsilon_0 U_n^2}, \quad (3.6)$$

Высоту потенциального барьера на контакте металл/полимер  $\phi_{b0}$  можно оценить, используя известную формулу для барьера Шоттки [185]:

$$\phi_{b0} = \frac{kT^3}{q_n} \ln\left(\frac{AA^*T^2}{I_s}\right), \quad (3.7)$$

где  $T$  – температура,  $k$  – постоянная Больцмана,  $q$  – заряд электрона,  $A$  – площадь контакта,  $A^*$  – постоянная Ричардсона,  $I_s$  – ток насыщения. Ток насыщения или ток при нулевом напряжении можно определить в точке пересечения линии аппроксимации области насыщения ВАХ, построенной в полулогарифмических координатах ( $\ln(I) \div V$ ) с осью токов.

**Таблица 3.1** Высота потенциального барьера на контакте металл/полимер  $\phi$  и параметры носителей заряда  $n$ -концентрация собственных носителей заряда,  $\mu$  – подвижность носителей заряда.

Р, кПа	Al			Cu			Cr		
	$\phi$ , эВ	$n$ , см <sup>-3</sup>	$\mu$ , м <sup>2</sup> /В·с <sup>-1</sup>	$\phi$ , эВ	$n$ , см <sup>-3</sup>	$\mu$ , м <sup>2</sup> /В·с <sup>-1</sup>	$\phi$ , эВ	$n$ , см <sup>-3</sup>	$\mu$ , м <sup>2</sup> /В·с <sup>-1</sup>
122	0,47	$2,38 \cdot 10^2$	$3,75 \cdot 10^9$	0,71	$9,69 \cdot 10^{16}$	$3,91 \cdot 10^9$	0,78	$5,59 \cdot 10^{18}$	$2,02 \cdot 10^9$
180	0,42	$7,21 \cdot 10^{18}$	$3,99 \cdot 10^9$	0,59	$9,89 \cdot 10^{19}$	$4,57 \cdot 10^9$	0,71	$3,97 \cdot 10^{20}$	$2,25 \cdot 10^9$
237	0,37	$6,75 \cdot 10^{17}$	$4,91 \cdot 10^9$	0,62	$1,99 \cdot 10^{17}$	$8,25 \cdot 10^9$	0,64	$4,59 \cdot 10^{20}$	$3,93 \cdot 10^9$

Сопоставление между собой результатов оценок потенциального барьера подтверждает сделанные выше выводы о том, что увеличение давления приводит

уменьшению высоты потенциального барьера Шоттки. Концентрация собственных носителей заряда оценена с большой погрешностью из-за малой величины тока в предпереходной области ВАХ и связанной с этим, зашумленностью ВАХ. Потому этим параметром в данном случае не имеет смысла оперировать. Подвижность носителей заряда демонстрирует незначительный рост с увеличением давления. Необходимо помнить, что инжекционная модель позволяет нам оценить минимальное значение подвижности носителей заряда в материале. Таким образом, максимальный вклад в изменение электронных свойств вносит изменение высоты потенциального барьера. Можно сделать вывод о том, что в системе металл/полимер/металл, когда полимер имеет толщину меньше глубины проникновения поверхностного заряда, наибольший вклад в изменение проводимости от приложенного давления вносит изменение потенциального барьера.

### **3.2. Толщинная зависимость электронного переключения**

На рисунке 3.4 представлены зависимости проводимости структуры металл/ПДФ/In в зависимости от давления при разной толщине полимерных пленок для металлов с разной работой выхода электрона. Увеличение толщины полимерной пленки приводит к смещению  $P_{пор}$  в сторону больших значений. Причем, если для алюминиевого и медного электродов это увеличение происходит приблизительно в 10 раз, то для образца с электродом, изготовленным из хрома, это увеличение происходит более чем на два порядка. Данные представленные на рисунке 3.4 подтверждают ранее сделанный вывод о том, что увеличение ЭРВ электрода приводит к росту порогового давления.

В обобщенном виде результаты исследований представлены на рис.3.5. Видно, что с ростом толщины пленок происходит рост порога переключения по давлению. Причем угол наклона кривой для металлов с разной работой выхода разный. Таким образом, подбирая материал электродов с подходящей работой выхода можно добиваться нужного диапазона рабочих давлений структуры металл/полимер/металл.

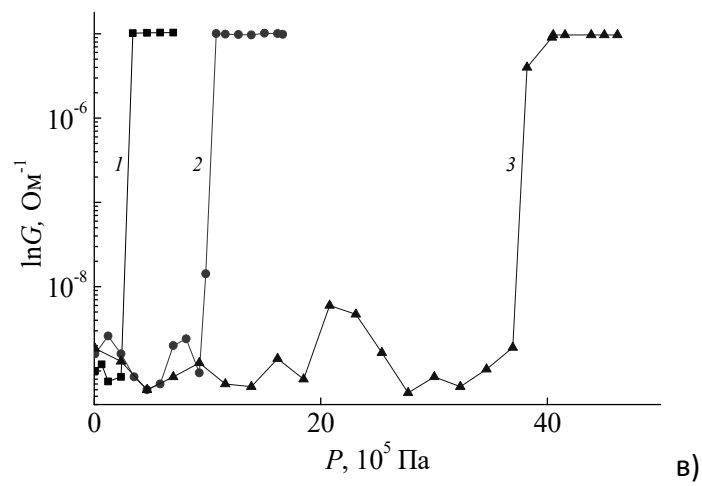
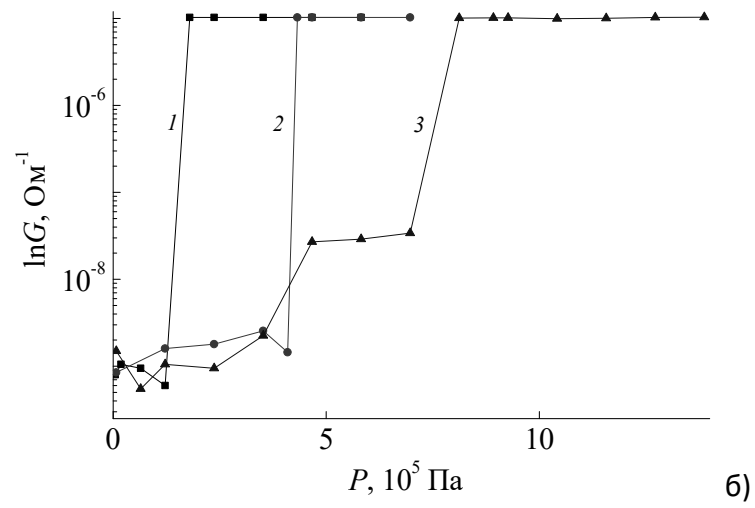
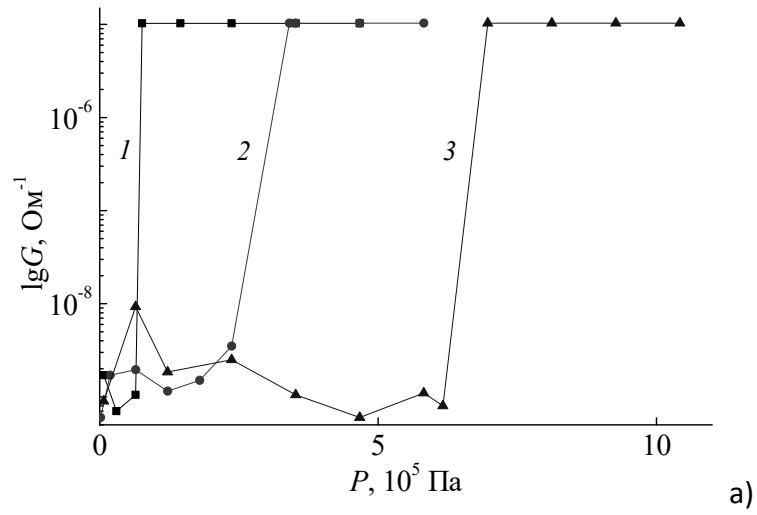


Рис.3.4: Изменение проводимости при разных величинах давления (1 ~ 40 нм, 2 ~ 280 нм, 3 ~ 1300 нм) и разных материалах электродов, а) Al; б) Cu; в) Cr

Причем, чем больше эффективная работа выхода металла, тем выше пороговое давление необходимое для перехода структуры МПМ в высокопроводящее состояние.

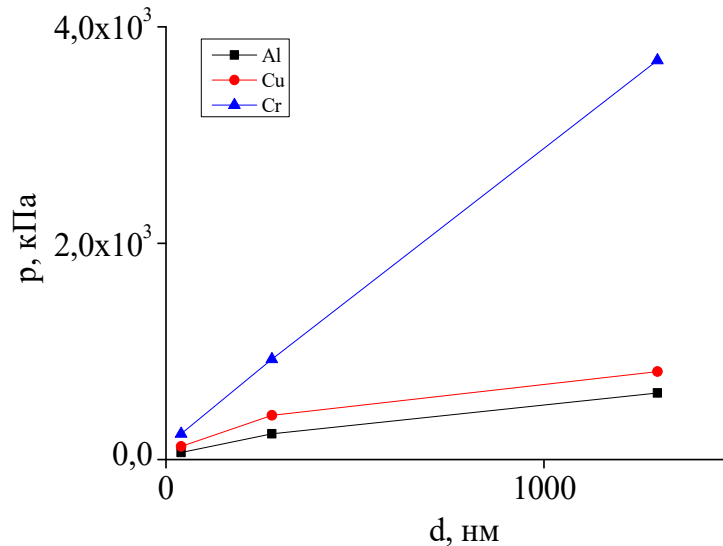


Рис.3.5. Влияние толщины полимерной пленки на пороговое давление переключения для трех электродов с разными работами выхода.

Исходя из данных по РВЭ металлов, использованных в работе, были построены зонные диаграммы границ раздела металл/полимер (рис. 3.6.)

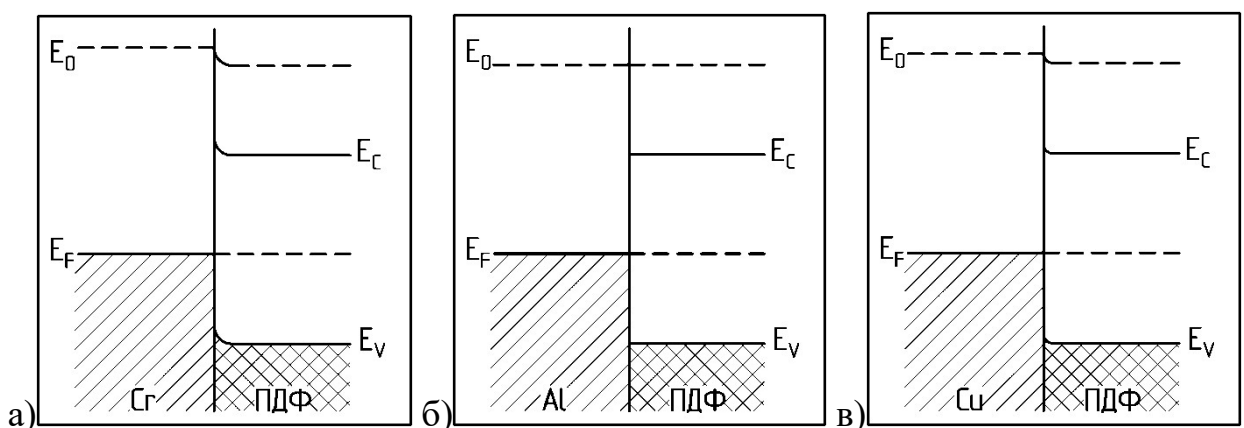


Рис.3.6. Зонные диаграммы образцов: а) Cr/ПДФ б) Al/ПДФ в) Cu/ПДФ

В случае использования электрода из алюминия, величина барьера на границе раздела металл/полимер оказывается наименьшей. Наибольшее значение

барьера, в ряду использованных в работе металлов оказалось в структуре с электродом из хрома.

Таким образом, установлено, что эффективная работа выхода электрода существенным образом влияет на пороговые характеристики электронного переключения в структуре металл/полимер/металл индуцированного давлением.

### **3.3. Измерение проводимости структуры металл/полимер/металл четырехзондовым методом**

В органических материалах известен круг явлений (эффекты переключения), позволяющих создавать электропроводящие нанометровые области (каналы) в диэлектрической матрице [154]. При этом, состоянием каналов можно управлять при помощи различных внешних воздействий, таких как, электрическое и магнитное поля, одноосное механическое давление и другие [178].

Явления переноса заряда в полимерной пленке, наблюдаемые в структуре металл/полимер/металл при критически низких толщинах полимерной пленки (от нескольких нм до нескольких мкм), сильно зависят от свойств металлических электродов, в частности от положения уровня Ферми и сродства к электрону [164]. Например, при использовании олова наблюдается явление наведенной сверхпроводимости, связанное с эффектом близости [186]. Данные работы подтверждают возникновение в полимерной пленке каналов проводимости, по которым осуществляется транспорт носителей заряда без диссипации энергии.

В состоянии с высокой проводимостью до сих пор оставались неизученными механизмы проводимости. Решение данной задачи позволит выйти на определение механизмов локального изменения проводимости, а в более широком смысле – механизмы генерации и переноса заряда в тонких слоях органических диэлектриков.

На рис. 3.7 представлены температурные зависимости удельного сопротивления ( $\rho$ ) полимерной пленки, полученные по четырехзондовому методу.

Образцы были изготовлены по методике, описанной в разделе 2.1.1. Хорошо видно, что с ростом температуры,  $\rho$  увеличивается, изменяясь от  $1.8 \times 10^{-6}$  Ом см при 48 К до  $5.0 \times 10^{-6}$  Ом см при 300 К.

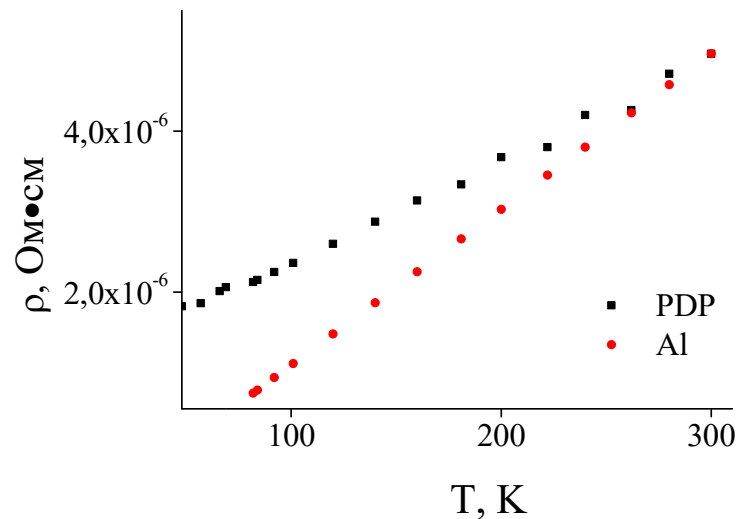


Рис. 3.7. Температурная зависимость сопротивления пленки ПДФ в состоянии с высокой проводимостью

Из вида полученной зависимости хорошо видно, что сопротивление (проводимость) пленки ПДФ в состоянии с высокой проводимостью, то есть, в переключенном состоянии, имеет металлический тип. На том же графике представлена температурная зависимость сопротивления для алюминия. В отличие от экспериментальной кривой, зависимость сопротивления алюминия от температуры более резкая. В то время как в указанном диапазоне температур, сопротивление алюминия изменяется на несколько порядков, сопротивление пленки ПДФ в состоянии с высокой проводимостью уменьшается лишь в несколько раз. Экспериментальная кривая аппроксимируется функционалом вида  $\rho = \rho_0 + \alpha_1 T + \alpha_2 T^2$ . При этом вклад квадратичной части более чем на три порядка меньше вклада линейной:  $\rho = 1,28 \times 10^{-6} + (1,03 \times 10^{-8})T + (6,44 \times 10^{-12})T^2$ . Подобный тип нелинейного вклада ранее наблюдался в органических электропроводящих полимерах, имеющих делокализованные валентные  $\pi$ -электроны. Например, такие зависимости наблюдались для таких сопряженных полимеров, как, полиацетилен, полифенилен, полипирол и другие [1, 2]. Однако, необходимо подчеркнуть, что в органических соединениях, имеющих сопряжение  $\pi$ -электронов, высокая

металлоподобная проводимость возникала в результате допирования этих соединений неорганическими низкомолекулярными соединениями. А отклонение от линейности трактовалось как вклад межмолекулярного сопротивления, которое обусловлено ассоциацией макромолекул полимера.

В допированных сопряженных полимерах типа полиацетилена и других, для объяснения металлоподобной зависимости проводимости привлекается зонная модель, в которой транспорт носителей заряда осуществляется по узкой поляронной (солитонной) зоне проводимости, расположенной внутри запрещенной зоны [11]. В солитонной, а в более широком рассмотрении, в поляронной модели проводимости полиацетилена [11], считается, что ширина солитонной зоны проводимости определяется как  $E_g = 8\alpha u_0$ , где  $\alpha$  - константа электрон-фононного взаимодействия,  $u_0$  - смещение узлов решетки в бездефектной цепи транс-полиацетилена. Вследствие чего, полиацетилен становится квазиметаллом с электронной проводимостью.

Известно так же, что в аморфных полупроводниках, дефектность структуры может приводить к возникновению разрешенных электронных состояний внутри запрещенной зоны [20]. А при высокой концентрации таких дефектов возможна делокализация электронов и формирование зоны электронных состояний внутри запрещенной зоны. Результаты по исследованию оптических и магнитных свойств полиацетилена, а также полифенилена, полипиррола и других полимеров указывает на возможность применения такой модели при объяснении электронной проводимости [11]. В частности, рост интенсивности поглощения в области 0.7 эВ, связывают с появлением зоны проводимости внутри щели.

ПДФ не содержит  $\pi$ -электронов, следовательно, для анализа полученных результатов привлечение моделей, хорошо описывающих поведение сопряженных систем не может быть корректен. Однако наличие глубоких состояний в запрещенной зоне полимера не противоречит известным данным. В частности, в работах [177, 181] было установлено, что в пленках ПДФ могут возникать глубокие электронные состояния в результате захвата молекулами полимера избыточных зарядов и перехода молекул в иное энергетически

устойчивое состояние. Оно характеризовалось изменением типа гибридизации четвертичного углерода, связывающего мономерные звенья полимерной цепи вида  $sp^2-sp^3$ . При этом энергия новых электронных состояний была близка к энергии уровня Ферми. По-видимому, в данном случае можно вести речь о некоем процессе самодопирования, который происходит за счет отдельных фрагментов макромолекулы с избыточным зарядом. Происхождение этого заряда может быть различно. Например, в результате полевой инжекции из электродов, либо диффузии зарядов в полимер при контактировании с металлом.

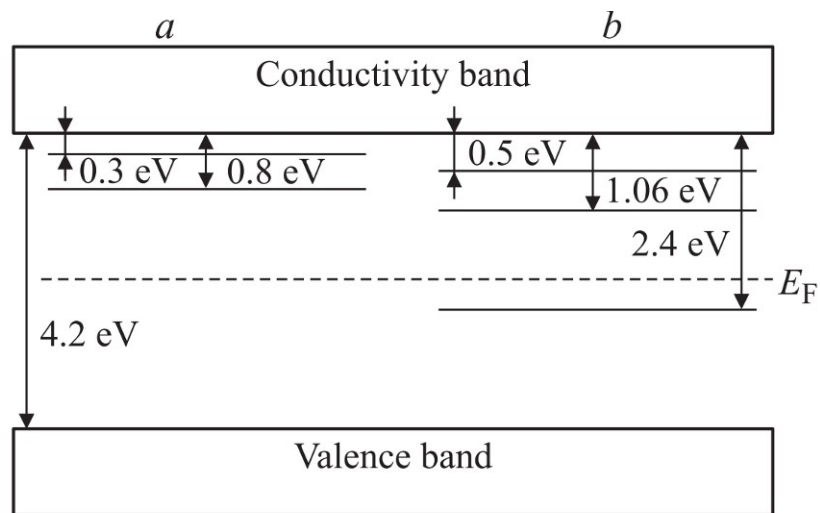


Рис. 3.8. Распределение энергетических состояний в ПДФ по данным различных исследований:  
 а — согласно оптическим исследованиям, б — согласно методу термостимулированных токов [166].

Исследование энергетического распределения электронных состояний в запрещенной зоне полиариленфталидов различными термостимулированными методами [166] показало, что их спектр может сильно различаться в зависимости от химической природы полимера (рис.3.8). Однако их объединяет наличие глубоких состояний, ранее обнаруженных методами вольт-амперной и вакуумной полевой спектроскопии [164, 187]. По-видимому, делокализация этих состояний при достаточно высокой концентрации может привести к возникновению зоны транспорта носителей заряда.

Наиболее наглядно взаимосвязь инжекционного механизма с генерацией электронных состояний в середине щели было продемонстрировано в [188]. В

этой работе было показано, что при периодической инжекции носителей заряда в пленку ПДФ изменяется оптический спектр поглощения. Синхронно с электрическим сигналом происходит изменение заселенности электронных уровней, которое проявляется в модуляции коэффициента поглощения с максимумом спектра при 2,4 эВ (рис. 3.9). При ширине запрещенной зоны полимера  $\sim 4,2$  эВ наведенный инжекцией максимум располагается вблизи середины щели.

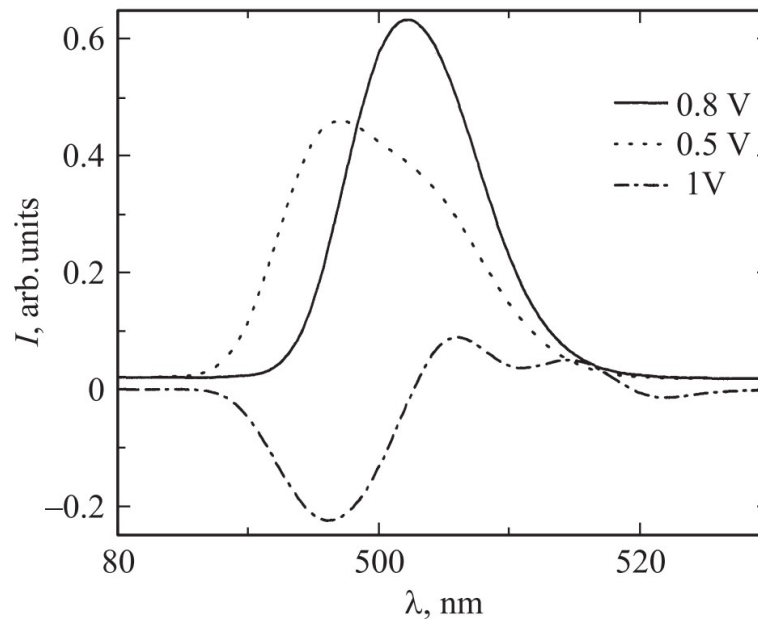


Рис. 3.9. Оптические модуляционные спектры поглощения полимерной пленки [188].

По-видимому, делокализация глубоких электронных состояний, происходящая в результате электронного переключения индуцированного малым одноосным давлением, приводит к высокой проводимости в тонких пленках полидифениленфталида с металлическим типом температурной зависимости. Этот транспорт носителей заряда обеспечивается зоной делокализованных электронных состояний, расположенных вблизи уровня Ферми полимера.

Исследования термостимулированных явлений в таких пленках подтвердили наличие групп электронных состояний в запрещенной зоне полимеров, в том числе и глубоких [166]. В работе [188] методами оптической спектроскопии в пленке ПДФ при переходе в ВПС была обнаружена новая полоса

поглощения в области 2.4 эВ (рис. 3.9), положение которой коррелировало с выводами работ [164].

Результаты этих работ, по-видимому, позволяют привлечь для объяснения высокой металлоподобной температурной зависимости пленок несопряженного ПДФ, возможность переноса носителей заряда по наведенной зоне проводимости, расположенной в середине запрещенной зоны полимера.

Однако остаются вопросы, связанные с оценкой реальной ширины новой зоны проводимости, высоким уровнем проводимости и, ранее отмеченным фактом, существенного уменьшения диссипации энергии электрона по сравнению с исходным состоянием полимерной пленки.

Таким образом, четырехзондовым методом установлено, что в тонких субмикронных пленках несопряженного ПДФ, находящихся в высокопроводящем состоянии, температурная зависимость удельного сопротивления в интервале температур от 48 до 300 К имеет вид подобный металлам.

### **3.4. Изменение потенциального барьера металл/полимер при упругой деформации**

В разделе 3.1. настоящей диссертации было установлено, что внешнее давление, действующее на многослойную структуру типа металл/полимер/металл, изменяет ее проводимость, влияя, прежде всего на высоту потенциального барьера на границе раздела металл/полимер. При этом незначительно увеличивается подвижность носителей заряда. В то же время, на параметры электронного переключения в многослойной гетероструктуре, в частности, на величину порогового давления, сильно влияет работа выхода контактирующего металла. Дискретное изменение работы выхода путем подбора различных металлов предполагает возможность постановки обратной задачи. А именно, изменение проводимости системы металл/полимер/металл путем перманентного изменения эффективной работы выхода одного из металлов. Существует много физических процессов, приводящих к изменению эффективной работы выхода

металлов. Например, известно, что этот параметр изменяется в области фазовых переходов металлов. В работах [169, 188] были выполнены первые работы в области исследования проводимости структуры металл/полимер/металл, в которых была показана возможность реализации электронного перехода в металлическое состояние вблизи температур фазового перехода I-рода. В работах [190, 191] были выполнены аналогичные исследования вблизи температур фазового перехода II-рода в магнитных металлах.

До сих пор без должного внимания остается важная с практической точки зрения область исследования – это изучение электрофизических свойств гетероструктуры металл/полимер/металл при деформации одного из металлов или при изменении концентрации дефектов. В то же время, хорошо известно, что и деформация, и дефектообразование приводят к существенному изменению эффективной работы выхода металла, либо в целом, либо локально.

В связи с этим, в настоящем разделе представлены результаты исследования влияния деформации металла (упругой и пластической), а также концентрации дефектов на проводимость структуры металл/полимер/металл.

В качестве объекта исследования влияния упругой деформации на проводимость и электронные параметры структуры был выбран сегмент газовой трубы диаметром 300 мм в виде полукольца (см. рис. 2.5). Полимерные пленки наносились на поверхность трубы различными методами (полив, прижим свободной пленки, прижим полимерной пленки, предварительно нанесенной на поверхность металлического противоэлектрода методом центрифугирования). Мы приведем результаты изучения структуры полученной методом полива полимерной пленки на поверхность стального образца. Исследования проводили путем последовательного измерения ВАХ по мере увеличения деформации стального полукольца и при последующем уменьшении деформации. Полимерная пленка располагалась на внешней поверхности трубы.

На рис. 3.10 представлена серия ВАХ, измеренная на таком образце. В качестве противоэлектрода был выбран индий в виде тонких пластин. Индий был выбран из двух соображений: близость работ выхода индия и полимера и

технологическими удобствами его использования. Степень деформации образца грубо оценивалась по относительному изменению расстояния между концевыми группами стального сегмента.

Следует выделить несколько особенностей полученных ВАХ. Все они нелинейные с выраженными линейными омическими участками при малых напряжениях и сверхлинейными при больших. Также интерес представляет тот факт, что в структуре сталь/ПДФ/In переход от омического к сверхлинейному участку ВАХ происходит при относительно малых напряжениях (около 1 – 1,5 В), что значительно облегчает анализ полученных результатов в рамках известной модели токов, ограниченных объемным зарядом.

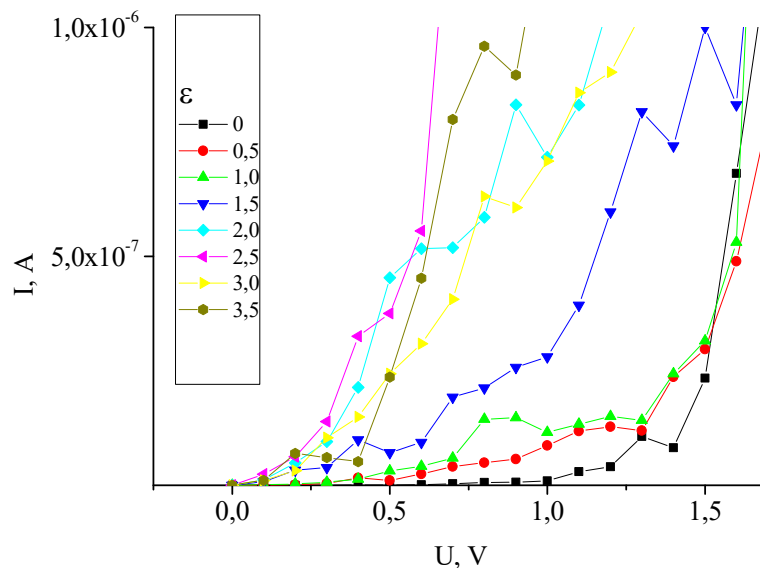


Рис. 3.10. Вольтамперная характеристика образца Fe/полимер/In при различной величине упругой деформации сегмента стальной трубы. На вставке указаны величины относительной деформации

На рисунке 3.10 представлены ВАХ от образца, расположенного в центральной области сегмента, то есть в области максимальной упругой деформации образца. Уже при небольшой деформации вид ВАХ начинает изменяться. При дальнейшем росте величины деформации, крутизна ВАХ резко возрастает, переход в сверхлинейную область происходит при меньших

напряжениях. При некоторой критической величине деформации, полимерная пленка переходит в металлоподобное состояние.

Также были измерены ВАХ при уменьшении величины деформации. При достижении некоторой незначительной величины деформации, наблюдается обратный переход полимерной пленки в низкопроводящее состояние.

Анализ ВАХ в рамках модели барьера Шоттки позволил определить изменение величины потенциального барьера на границе полимер/металл при деформации металла (рис. 3.11). Высота потенциального барьера оценивалась по формуле Шоттки (3.7).

Из представленных графиков хорошо видно, что с ростом величины деформации, потенциальный барьер уменьшается. Наблюдается некое плато при промежуточных значениях деформации, физический смысл которого пока не понятен. Очевидно, что требуются дополнительные теоретические исследования процесса деформирования.

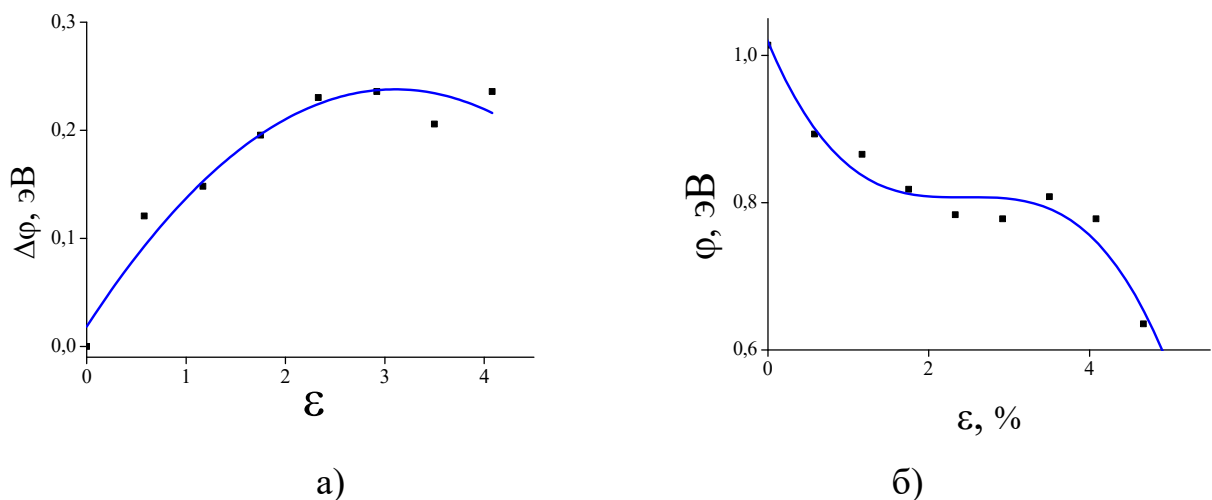


Рис. 3.11. а) относительное и б) абсолютное изменение высоты потенциального барьера

Изменение (уменьшение) потенциального барьера до момента переключения пленки в высокопроводящее состояние составляет величину  $\Delta\varphi=0.25$  эВ (рис. 3.11). Относительное изменение при этом, достигает 25% (рис. 3.11.б).

Используя формулы (3.5, 3.6) были рассчитаны величины подвижности и концентрации носителей заряда от величины деформации (рис. 3.12).

Подвижности носителей заряда с ростом деформации увеличиваются практически на два порядка. В то время как концентрация собственных носителей заряда уменьшается на четыре порядка. Столь значительное изменение концентрации собственных носителей заряда для полимерной пленки не является типичной ситуацией. Например, воздействие малого одноосного давления на полимерную пленку вблизи порога переключения в металлоподобное состояние (рис.3.1) приводит к значительному увеличению подвижности, но при этом концентрация практически не изменяется. Можно предположить, что столь существенное изменение концентрации носителей заряда обусловлено деформацией самой пленки. Так как она непосредственно нанесена на поверхность деформируемой детали. Однако это предположение требует дальнейшего исследования.

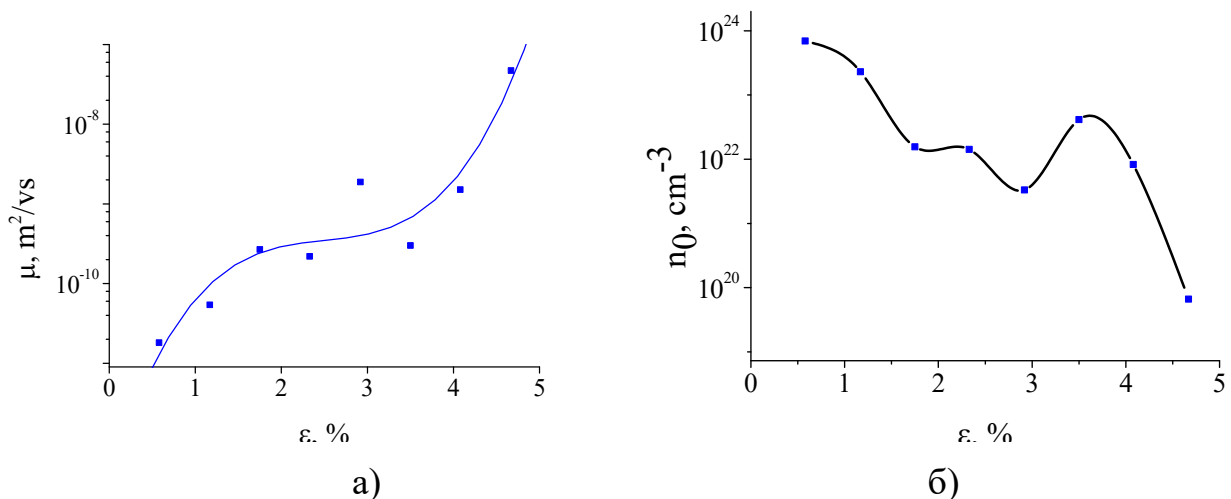


Рис.3.12. Зависимость подвижности (а) и концентрации носителей заряда (б) от величины деформации

Характер изменения высоты потенциального барьера хорошо коррелирует с независимыми исследованиями влияния деформаций на эффективную работу выхода металла [99-103]. В частности, было установлено, что упругие деформации приводят к увеличению эффективной работы выхода. В нашем случае это означает уменьшение высоты потенциального барьера.

### 3.5. Изменение потенциального барьера металл/полимер при упругой и неупругой деформации сгибанием

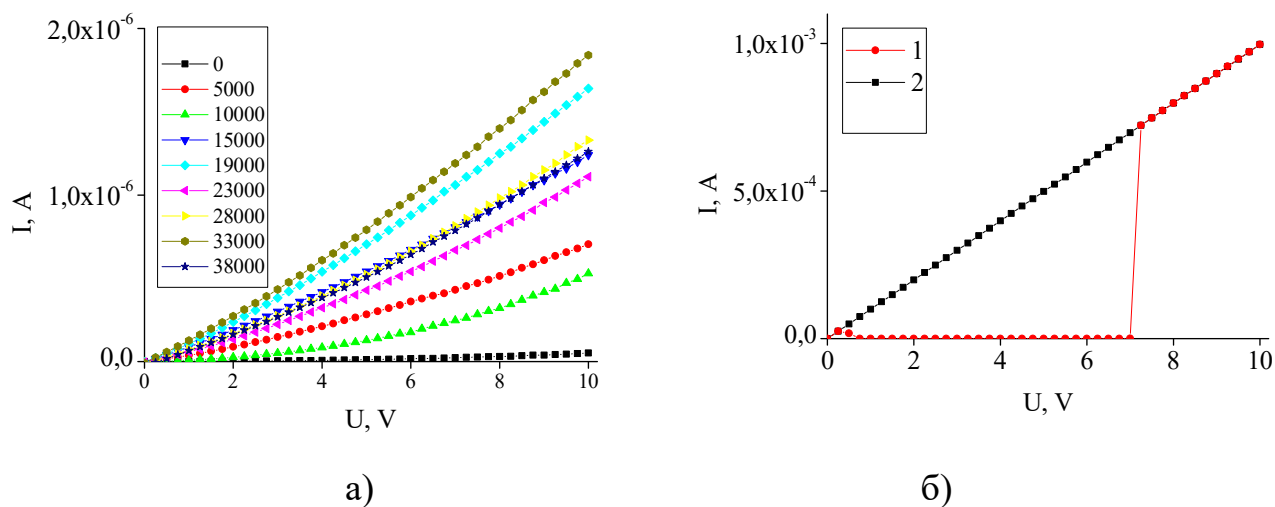


Рис.3.13. Зависимость вида ВАХ от количества циклов (во вставке а), и ВАХ в момент разрушения образца (во вставке обозначено 1) и после разрушения (во вставке обозначено 2)

Проведенные измерения ВАХ (рис. 3.13), позволили выявить закономерности изменения потенциального барьера на границе полимер/металл. Крутизна ВАХ для образца, не подвергнутого деформации, была наименьшей. После 5000 циклов деформации, крутизна ВАХ заметно выросла. Дальнейшее увеличение количества деформаций также привело к росту крутизны ВАХ, с небольшими флуктуациями.

На рисунке 3.14, представлены зависимости изменения величины потенциального барьера от количества циклов деформации для двух видов образцов (двух марок стали). Видно, что уже при относительно небольшом количестве циклов деформаций, потенциальный барьер экспоненциально уменьшается, а также претерпевает флуктуации при дальнейшем росте количества циклов.

Исследована возможность практического применения полимерных пленок для определения механического воздействия на металлические изделия методом ВАХ. Ранее было показано, что величина энергетического барьера металл/полимер определяется видом металла. Следовательно, локальные изменения электронных состояний, происходящие в металлах за счет различных

внешних воздействий, могут привести к изменению величины барьера. В работе получено, что упругая деформация металла вида «сжатие-растяжение» приводит к обратимому переключению пленки ПДФ в ВПС. При этом величина потенциального барьера перехода металл/полимер значительно уменьшается с ростом деформации (рис.3.14). При достижении определенной величины деформации происходит переключение пленок ПДФ в ВПС.

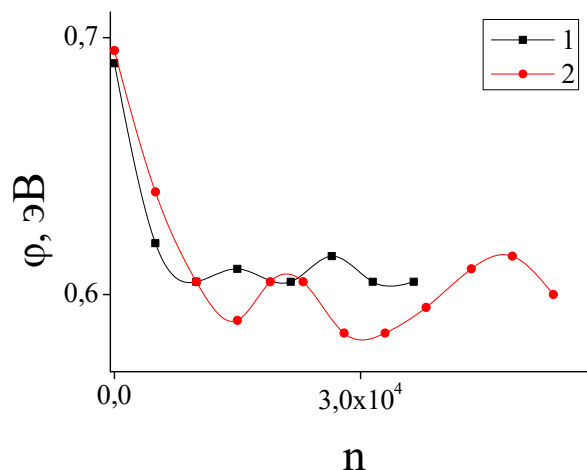


Рис. 3.14. Изменение потенциального барьера в зависимости от количества циклов деформации для двух марок стали 1 и 2

При достижении критических напряжений, более 38000 циклов, после которых наблюдалось разрушение образца, полимерная пленка переходила в ВПС рис. 3.13.б.

В другом эксперименте получено, что до 15 тысяч циклов упругих деформационных воздействий, величина потенциального барьера перехода металл/полимер резко уменьшается (рис.3.14). Далее наблюдаются небольшие флуктуации. При достижении критических деформаций приводящих к появлению трещин в металлическом образце, также происходит переключение пленки ПДФ в ВПС.

Таким образом, результаты проведенных экспериментов позволили установить зависимость потенциального барьера на границе полимер/металл от

циклического воздействия упругого характера, приводящего к накоплению напряжений и неупругим деформациям образца.

### 3.6. Изменение потенциального барьера металл/полимер при деформации растяжением

На рисунке 3.15. показано схематичное изображение металлического образца и его размеры.

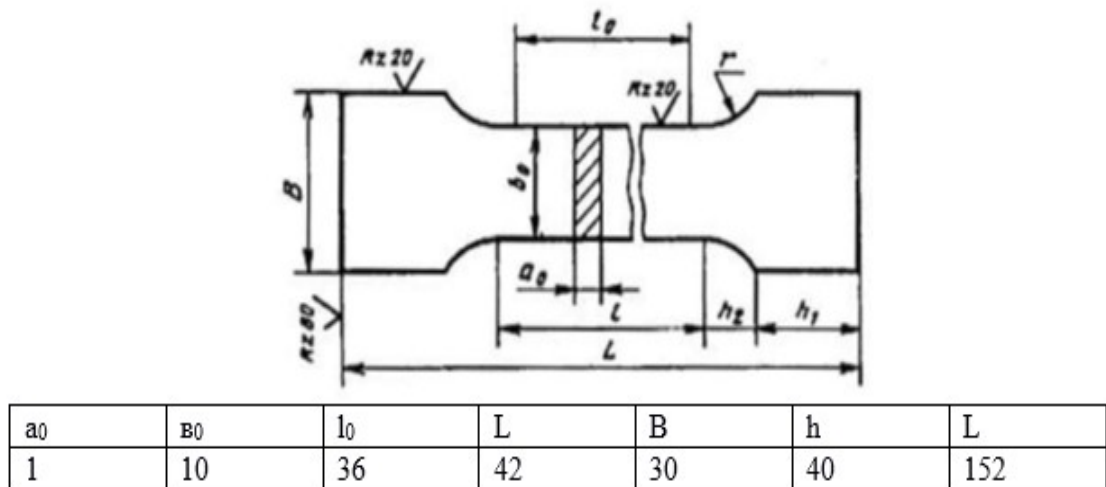


Рис. 3.15. Схема и размеры вырезки образцов на одноосное растяжение

Методом независимого контроля изменения концентрации дефектов служил метод измерения микротвердости по Виккерсу. Для этого, образец помещался в микротвердомер Duramin. Измерения производили путем вдавливания алмазного индентора в форме пирамидки с углом  $\alpha$ . Тест на твердость по Виккерсу часто считают более простым в использовании, чем другие тесты на твердость: это процесс может быть выполнен на универсальном микротвердомере; Требуемые расчеты не зависят от размера индентора; один и тот же индентор можно использовать для всех материалов независимо от их твердости.

Измерения микротвердости проводили на образцах трубной стали после их разрушения при одноосном растяжении. На поверхности от места разрыва к ушку

и по ширине рабочей части образца по точкам с шагом 1 мм с нагрузкой 100 граммов в течение 10 секунд.

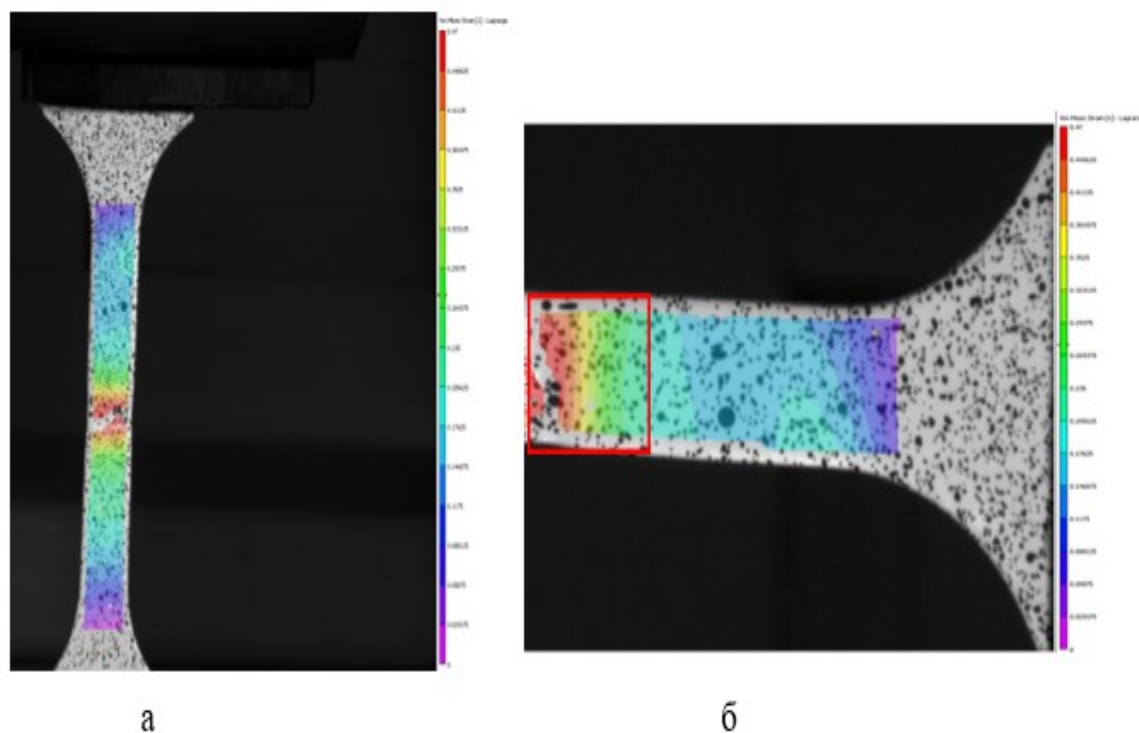


Рис.3.16 Анализ распределения напряжений по Мизесу: а) вид целого образца после проведения испытаний на одноосное растяжение; б) верхняя половина образца, красным прямоугольником выделена область, с которой проводилась измерения микротвердости.

На рис. 3.16. представлен анализ распределения напряжений по Мизесу [192] на плоском образце трубной стали после разрушения. Шкала полученных данных приведена справа на рис.3.16. Из анализа видно, что в результате одноосного растяжения на участке в месте разрыва (шейка рабочей части) образца значение напряжения максимальное и численно равно 0,466. Система VIC 3D выделяет этот участок красным цветом. По мере удаления от места разрыва к месту захвата образца значения напряжения уменьшаются. Минимальное значение напряжения составило 0,059, что соответствует фиолетовому участку.

На рис.3.17 представлен анализ распределения микротвердости по образцу после разрыва при одноосном растяжении. Шкале Y соответствуют значения микротвердости от места разрыва к месту захвата. Шкала X - распределение

микротвердости по ширине рабочей части образца. В исходном состоянии микротвердость трубной стали равна  $232 \pm 4$  кгс/мм<sup>2</sup>.

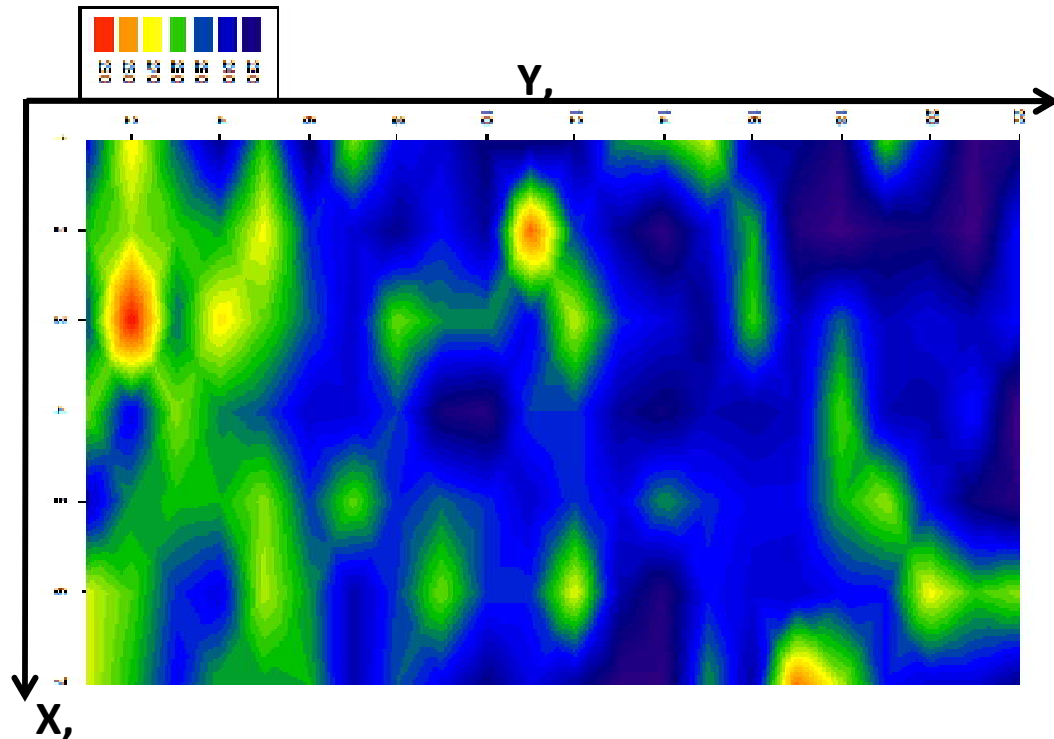


Рис. 3.17. Анализ распределения микротвердости

Результаты, полученные с помощью системы VIC 3D, хорошо согласуются с анализом распределения микротвердости. На участке в месте разрыва микротвердость принимает максимальное значение, что соответствует  $290 \pm 3$  кгс/мм<sup>2</sup>. По мере удаления от места разрыва к месту захвата образца значения микротвердости уменьшаются. Стоит отметить, что наблюдается еще два участка с повышенными значениями микротвердости, которые соответствуют красным точкам на рис. 3.17. Первый на расстоянии 10-12 мм от места разрыва, второй- 16-18 мм. Это свидетельствует о неоднородном распределении дефектов в металлическом образце.

На рис. 3.18 представлены ВАХ, измеренные в структуре сталь/полимер/индий. Для сравнения в подобном эксперименте была использована пленка полиметилметакрилата (ПММА). Этот полимер был выбран из двух соображений: это материал с большой шириной запрещенной зоны и в структуре его молекулы содержится функциональная боковая группа с большим

дипольным моментом. На рисунке 3.19 приведен соответствующий набор вольтамперных характеристик, измеренный на структуре сталь/ПММА/индий.

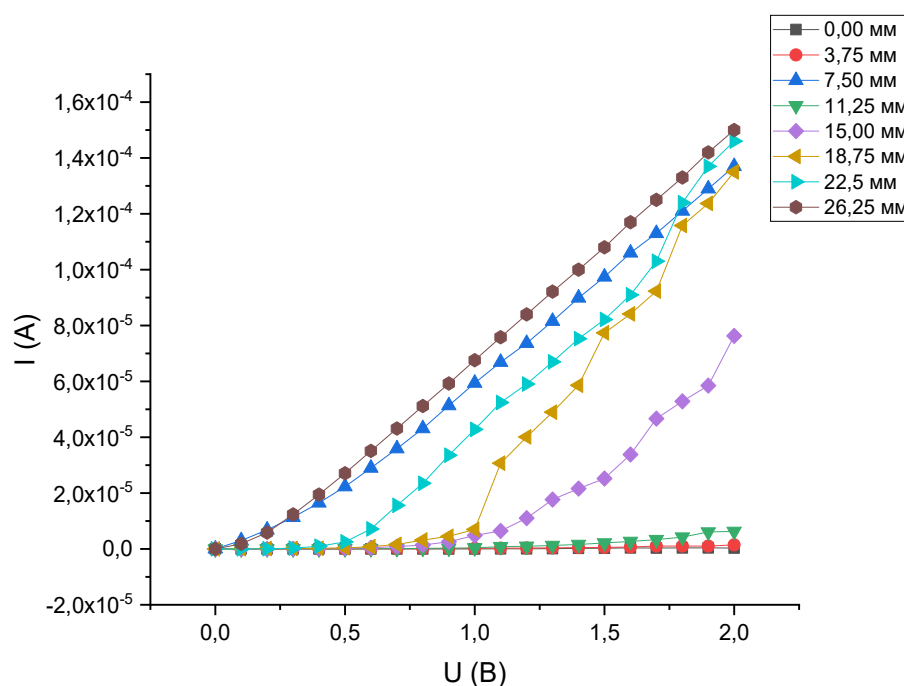


Рис. 3.18 ВАХ структуры сталь/ПДФ/индий в зависимости от расстояния от места разрыва стальной пластины. На вставке указаны места проведения измерений в мм от места разрыва образца.

В этом случае необходимо обратить внимание на то, что проводимость структуры по мере удаления от области разрыва уменьшается. Это означает, что ПММА формирует на границе раздела потенциальный барьер, характерный для области обеднения. Это связано, по-видимому, с отличными от ПДФ соотношением между энергией ионизации и энергией электронного сродства. Последние влияют на форму потенциального барьера и направление изгиба потенциальных кривых в области контакта органического диэлектрика и металла.

Анализ ВАХ рис. 3.18 с точки зрения изменения сопротивления образца в зависимости от расстояния от места разрыва представлен на рис. 3.20

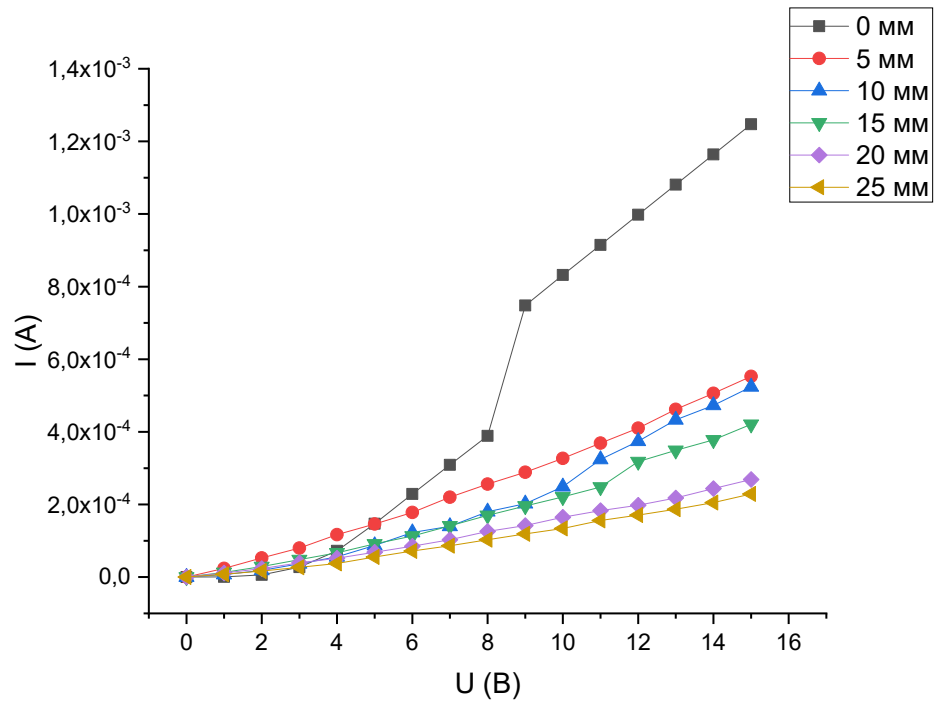


Рис. 3.19. Зависимость вида ВАХ структуры металл/полимер/металл от расстояния до места разрыва стальной пластины. На вставке указаны места проведения измерений в мм от места разрыва образца.

Сопротивления были измерены при двух значениях напряжений на образце.

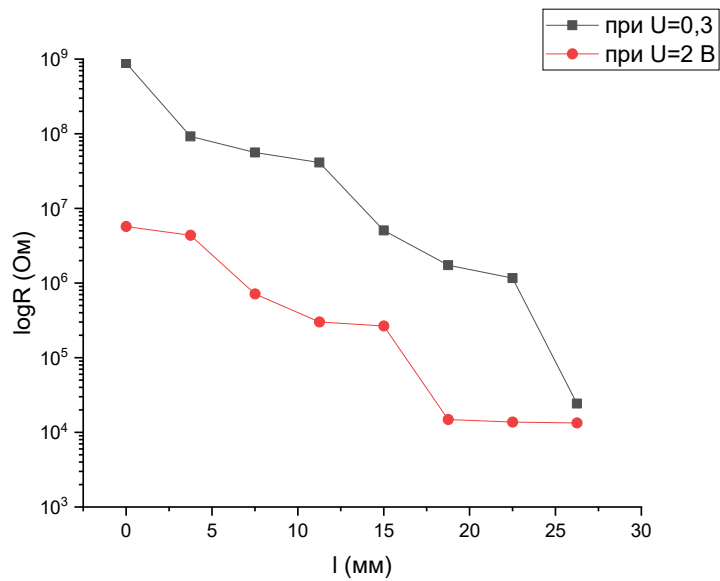


Рис. 3.20 Зависимость сопротивления от расстояния от места разрыва стальной пластины.

Минимальное сопротивление соответствовало области, в которой основными носителями заряда являются собственные носители полимерной пленки. Большее напряжение было выбрано на нелинейном участке ВАХ, на котором транспорт осуществляется за счет инжектированных из электрода носителей заряда.

Полученные ВАХ позволяют определить полезную зависимость порогового напряжения  $U_{п}$ , которое соответствует переходу от линейной области к сверхлинейной, как функцию расстояния. Подобная зависимость представлена на рис. 3.21.

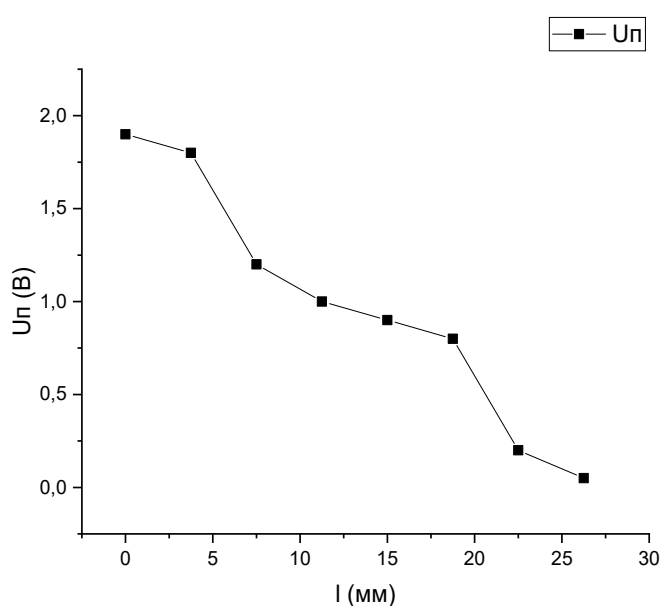


Рис.3.21. Зависимость порогового напряжения  $U_{п}$  от расстояния от места разрыва металлической пластины.

### 3.7. Обсуждение результатов и выводы

Таким образом, установлено, что распределение дефектов, возникающих в результате разрыва металлической пластины, неравномерно по длине образца. Максимальная концентрация наблюдается вблизи области разрыва и по мере приближения к местам крепления уменьшается. В структуре металл/полимер/металл это проявляется в изменении условий проводимости. При

этом минимальная проводимость наблюдается в месте разрыва, то есть области максимальной концентрации дефектов. Проводимость возрастает к области равновесного состояния металла. Такое изменение проводимости обусловлено разной высотой потенциального барьера сталь/полимер. Максимальный барьер регистрируется вблизи области разрыва и понижается при приближении к равновесной части металла. Такое поведение высоты барьера от расстояния от места разрыва понятно и закономерно, так как внутренние напряжения и дефекты приводят к увеличению ЭРВ электрона из металла. Таким образом, установлена корреляция между изменением проводимости структуры сталь/полимер/металл и распределением дефектов в стальном образце. Что было подтверждено независимыми металлографическими методами.

Выводы к 3 главе.

1. Пороговое давление, при котором происходит электронное переключение проводимости в структуре металл/полимер/металл зависит от эффективной работы выхода металла таким образом, что чем больше ЭРВ, тем больше пороговое давление. Это связано с тем, что при большей разнице работ выхода металла и полимера на границе раздела металл/полимер формируется большой потенциальный барьер. Наряду с уменьшением потенциального барьера регистрируется увеличение подвижности носителей заряда. Последнее может быть связано с изменением надмолекулярной структуры полимерной пленки при таких толщинах. Ранее сообщалось [193], что в этой области толщин происходит переход от глобулярной структуры к структуре, состоящей из агрегатов молекул.

2. Пороговое давление зависит от толщины полимерной пленки таким образом, что чем больше толщина пленки, тем больше пороговое давление. При этом также, как в п.1 при большей толщине формируется потенциальный барьер большей толщины.

3. При прочих равных условиях величина приложенного к структуре металл/полимер/металл напряжения влияет на пороговое давление таким образом, что чем больше напряжение, тем меньше пороговое давление. Это можно

объяснить известным влиянием разности потенциалов, приложенной к структуре МПМ, на высоту потенциального барьера на контакте металл/полимерная пленка.

4. При переходе в высокопроводящее состояние в полимерной пленке формируется система квазиодномерных электропроводящих каналов. Четырехзондовым методом удалось провести измерение температурной зависимости такого канала проводимости в структуре Al/ПДФ/Al. Установлено, что величина проводимости при комнатной температуре совпадает с проводимостью алюминия, а температурная зависимость имеет металлический вид вплоть до температуры  $\sim 6\text{K}$ .

5. Экспериментально установлено, что электропроводность структуры сталь/ПДФ/In зависит от степени деформации и концентрации дефектов в стали. Такая зависимость обусловлена изменением эффективной работы выхода электронов металла и, как следствие, изменение высоты потенциального барьера на контакте сталь/ПДФ. Последнее влияет на условия инжекции носителей заряда из стали. Полученные результаты могут быть полезны при разработке методов неразрушающего контроля с использованием тонких полимерных пленок. При малых деформациях относительное изменение сопротивления структуры, содержащей контакт металл/полимер изменяется больше чем на порядок от исходной величины. Сравнение с резистивным методом контроля делает очевидным преимущества барьерного метода, так как в резистивном методе, изменения происходят на несколько процентов относительно очень малого сопротивления металла.

Металлографические исследования, приведенные в разделе 3.6, были выполнены при поддержке специалистов Уфимского государственного авиационно-технического университета и, в частности, группы под руководством профессора, д.ф.-м.н. И.В. Александрова. Образцы стали газовых труб для исследований были предоставлены проф., д.т.н. Т.А. Бакиевым (НТЦ «ПАО Газпром» Уфа).

#### Глава 4. ПЕРЕНОС ЗАРЯДА И ЭФФЕКТЫ ЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ В ДВУХСЛОЙНЫХ СТРУКТУРАХ

Электронные свойства границы раздела двух полярных диэлектриков представляют большой интерес. В работе [194] было впервые экспериментально показано на примере двух соединений из класса перовскитов ( $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ ), что вдоль такой границы возникает состояние квазидвумерного электронного газа (Q2DEG) с уникальными свойствами [195]. Позднее в ряде работ было установлено, что подобные состояния могут возникать вдоль границ раздела не только различных перовскитов [196, 197], но и различных органических материалов, например, кристаллов тетратиофульвалена (ТТФ) и тетратианохинодиметана (TCNQ) [198] или аморфных пленок полимера [174].

В работах [199, 200] было показано, что поверхностная поляризация, возникающая на границе раздела полимер/газ, а также при формировании границы раздел полимер/полимер может приводить к формированию условий для возможности локализации квазидвумерного электронного газа. Так как на поверхности полимерной пленки, а также на границе раздела фаз полимер/полимер наблюдается особый ориентационный порядок боковых фталидных групп, обладающих большим дипольным моментом, сформированное большой концентрацией нескомпенсированных дипольных моментов локальное поле в области границы раздела полимер/полимер создает благоприятные условия для переноса зарядов, о чем свидетельствуют большие значения подвижностей вплоть до  $10^2 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}^{-1}$  [201]. В этих же работах, экспериментально было показано, что от плотности дипольных молекул вблизи границы раздела зависят параметры носителей заряда в двумерном слое, содержащем Q2DEG. Рассматривая предложенную модель, можно прийти к выводу, что чем больше концентрация и величина нескомпенсированных дипольных моментов, тем лучшие условия создаются для возникновения квазидвумерного электронного газа, и тем большую подвижность носителей заряда можно ожидать вдоль такой границы раздела. В этой связи становится очевидным поиск возможностей

увеличения, а в более широком смысле управления величиной поля поверхностной поляризации. Достигнуть управляемости полем поверхностной поляризации можно несколькими способами. Согласно [202], поле поверхностной поляризации определяется соотношением (4.1):

$$\Delta = \frac{4\pi}{\varepsilon} nP_0 \cos(\varphi), \quad (4.1)$$

где  $n$  – поверхностная концентрация диполей,  $P_0$  – дипольный момент,  $\varphi$  – угол направления дипольного момента относительно поверхности,  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость. Отсюда следует, что  $\Delta$  можно изменять путем целенаправленного изменения концентрации дипольных моментов. Величины дипольных моментов и их ориентации, относительно нормали к поверхности. Данный эффект в настоящее время нашел широкое применение в органических светоизлучающих диодах, для тонкой настройки высоты потенциального барьера между различными функциональными слоями [203-205].

Исследование температурной зависимости электропроводности четырехзондовым методом позволило установить ее металлоподобный характер и высокий уровень проводимости, который составил  $\sim 10^{-3}$  См. [174]. Однако эту оценку необходимо воспринимать критически, так как эта величина занижена из-за неопределенности в точной оценке толщины переходного слоя полимер/полимер, что не позволяет получить достоверное значение. С практической точки зрения предпочтительной может оказаться двухзондовая конфигурация регистрации и контроля проводимости вдоль границы раздела полимер/полимер. Однако в этом случае из-за контактных явлений металл/полимер существенные ограничения накладывают активационные процессы. Это отражается на характере температурной зависимости проводимости и в низкой величине проводимости (этот факт ранее отмечался и в работе [195]).

В упрощенном виде эквивалентную схему подобной экспериментальной структуры, содержащей Q2DEG, без учета переходных емкостей можно представить в виде трех последовательно включенных сопротивлений:  $R_{об} =$

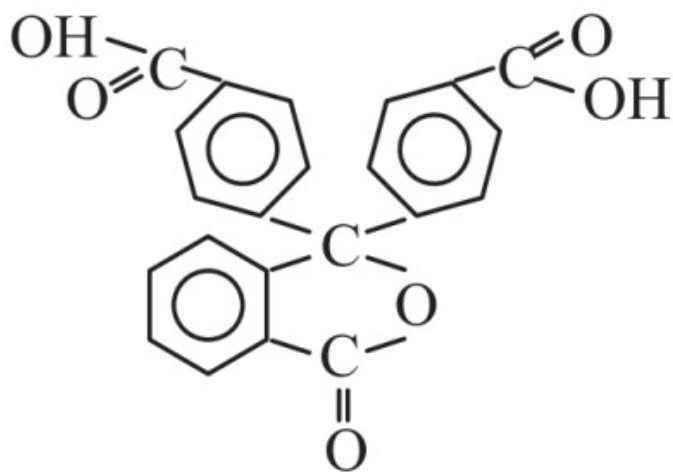
$RK_1 + R_{Q2DEG} + RK_2$ , где  $R_{об}$  – общее сопротивление структуры,  $RK_{1,2}$  – сопротивления контактов металл/полимер, определяемые потенциальным барьером металл/Q2DEG,  $R_{Q2DEG}$  – сопротивление двумерной структуры, содержащей Q2DEG. Очевидно, что при  $RK_1 + RK_2 \gg R_{Q2DEG}$ ,  $R_{об} \sim RK_1 + RK_2$ . Это означает, что роль и влияние уникальных свойств границы раздела с Q2DEG становится ничтожно малой. В связи с этим возникает вопрос о роли контактных явлений в структуре, содержащей Q2DEG, и возможности оптимизации их вклада в транспортные свойства системы.

Действительно, в рассматриваемой структуре контакт металл-полимер по своей сути является контактом металл-двумерный электронный газ (ДЭГ) и представляет собой переход между электронными системами различной размерности. Такая структура контакта имеет ряд качественных особенностей, как за счет различия электронного энергетического спектра, так и за счет специфики экранирования в низкоразмерных системах [206]. Такие контакты, как правило являются высокоомными и существенно неомичными. Уровень Ферми в ДЭГ вследствие размерного квантования энергии расположен выше, чем в трехмерной области металлического электрода, что приводит к образованию в ДЭГ приконтактного обедненного слоя.

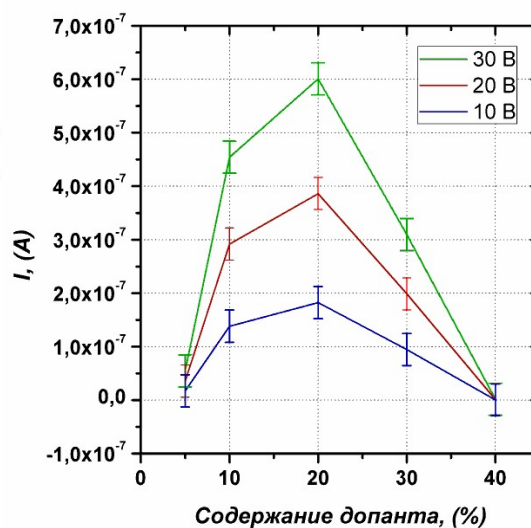
В связи с этим представляется важным исследовать влияние электронной структуры полимеров, формирующих границу раздела, содержащую Q2DEG, на электрофизические свойства системы, включая область контакта металл/Q2DEG. Предполагалось, что использование полимерных диэлектриков с различными боковыми функциональными группами, а также низкомолекулярных соединений с большим дипольным моментом в качестве допанта должно определенным образом отразиться на условиях формирования границы переноса носителей заряда, вдоль нее.

#### 4.1. Влияние дипольного упорядочения на электронные свойства вдоль границы раздела полимер/полимер

Согласно формуле 4.1, одним из способов повышения поля поверхностной поляризации, является повышение величины дипольного момента и их концентрации на поверхности границы раздела полимер/полимер. Для достижения обозначенного эффекта было исследовано влияние добавления низкомолекулярного вещества с большим дипольным моментом на степень поверхностной поляризации. В качестве модельного соединения была выбрана 3,3-дифенил-4,4-дикарбоновая кислота (ДДК). Это вещество характеризуется большим дипольным моментом, 6,78 Д, согласно данным квантово-химического моделирования. В то же время, строение низкомолекулярного вещества близко к строению мономера ПДФ. ДДК хорошо растворяется в органических растворителях, в том числе циклогексаноне. Структура молекул ДДК представлена на рисунке 4.1 а.



а)



б)

Рис. 4.1. а) структура ДДК, б) зависимость тока, протекающего вдоль границы раздела полимер/полимер от концентрации ДДК при фиксированных значениях напряжения

Для проведения эксперимента были изготовлены растворы с разной относительной концентрацией ДДК в составе смеси сухого вещества (от 5 до 100

вес.%). Были изготовлены два типа образцов: образцы с различным содержанием ДДК в нижнем слое полимерной пленки и образцы, содержащие ДДК в верхнем полимерном слое. Из анализа ВАХ (рис. 4.1 б) видно, что максимальная проводимость границы раздела наблюдается при концентрации ДДК 20 вес. %.

Вид ВАХ, полученных для первого типа образцов представлен на рисунке 4.1 а. Из анализа зависимостей хорошо видно, что добавление ДДК в нижний слой существенно влияет на проводимость структуры. Вид ВАХ для образцов второго вида представлен на рисунке 4.2 а. Хорошо видно, что добавление ДДК влияет на проводимость границы раздела полимер/полимер слабо.

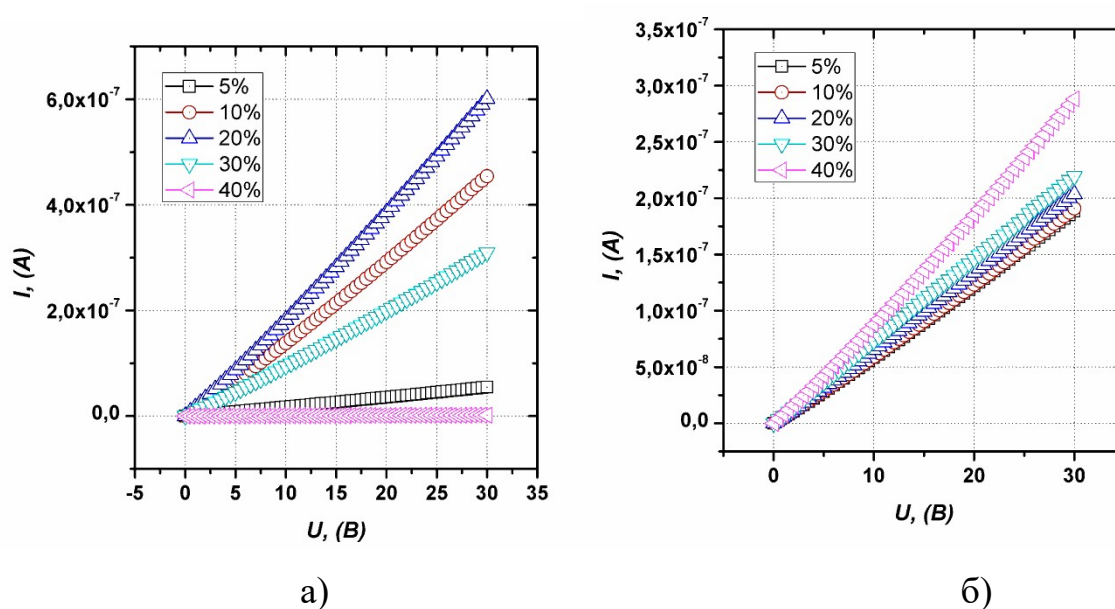


Рис. 4.2. Зависимость вида ВАХ для образцов с различным содержанием допанта: а) в нижнем слое пленки ПДФ, б) в верхнем слое пленки ПДФ

Примечательно, что увеличение концентрации ДДК в нижнем слое более 20 вес.% приводит к ухудшению проводимости структуры (рис. 4.1 б). Объяснение подобной зависимости может быть связано с двумя обстоятельствами. Во-первых, с увеличением концентрации ДДК, уменьшаются силы когезии между молекулами и адгезии к подложке. Действительно, пленки, полученные из растворов, содержащих более 80 вес.% ДДК получаются менее устойчивыми, чем полимерные пленки. Такие пленки легко смываются растворителем,

деформируются в процессе атомно-силового сканирования. Это означает, что при нанесении второго слоя, граница раздела будет сильно размываться.

В то же время, с ростом концентрации ДДК может нарушаться принцип плотной упаковки молекул, что может приводить к увеличению шероховатости поверхности полимерной пленки. Для подтверждения данного предположения, был проведен анализ зависимости шероховатости поверхности пленок от содержания ДДК. Было получено (рис. 4.3), что до концентраций 30 вес.%, шероховатость поверхности пленок слабо зависит от концентрации ДДК. При дальнейшем росте концентрации ДДК, шероховатость поверхности резко возрастает. То же самое подтверждается анализом гранулометрического состава поверхности. С ростом концентрации ДДК, увеличивается процент крупных гранул. Диаметр порядка 40 нм. Также наблюдается рост содержания гранул, размеры которых не превышают 25 нм.

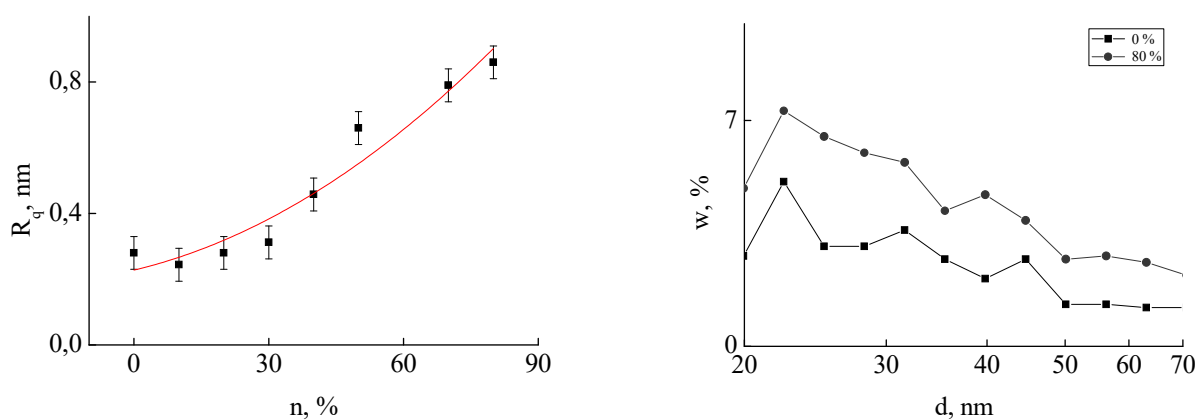


Рис. 4.3. Зависимость шероховатости поверхности нижней пленки ПДФ от концентрации низкомолекулярного вещества и анализ гранулометрического состава поверхности для концентраций ДДК 0 и 80 %,  $w$  – относительное количество частиц,  $d$  – диаметр частиц.

Анализ морфологии поверхности по АСМ-изображениям показал следующее. При увеличении концентрации ДДК (рис. 4.4.) растет дефектность поверхности, что и приводит к увеличению шероховатости. Это обстоятельство, в свою очередь, приводит к ухудшению качества переходного слоя полимер/полимер. Следовательно, существует экстремум, при котором

наблюдаются наилучшие условия для формирования переходного слоя полимер/полимер с минимальной дефектностью, и, как следствие, с высокой степенью поверхностной поляризации.

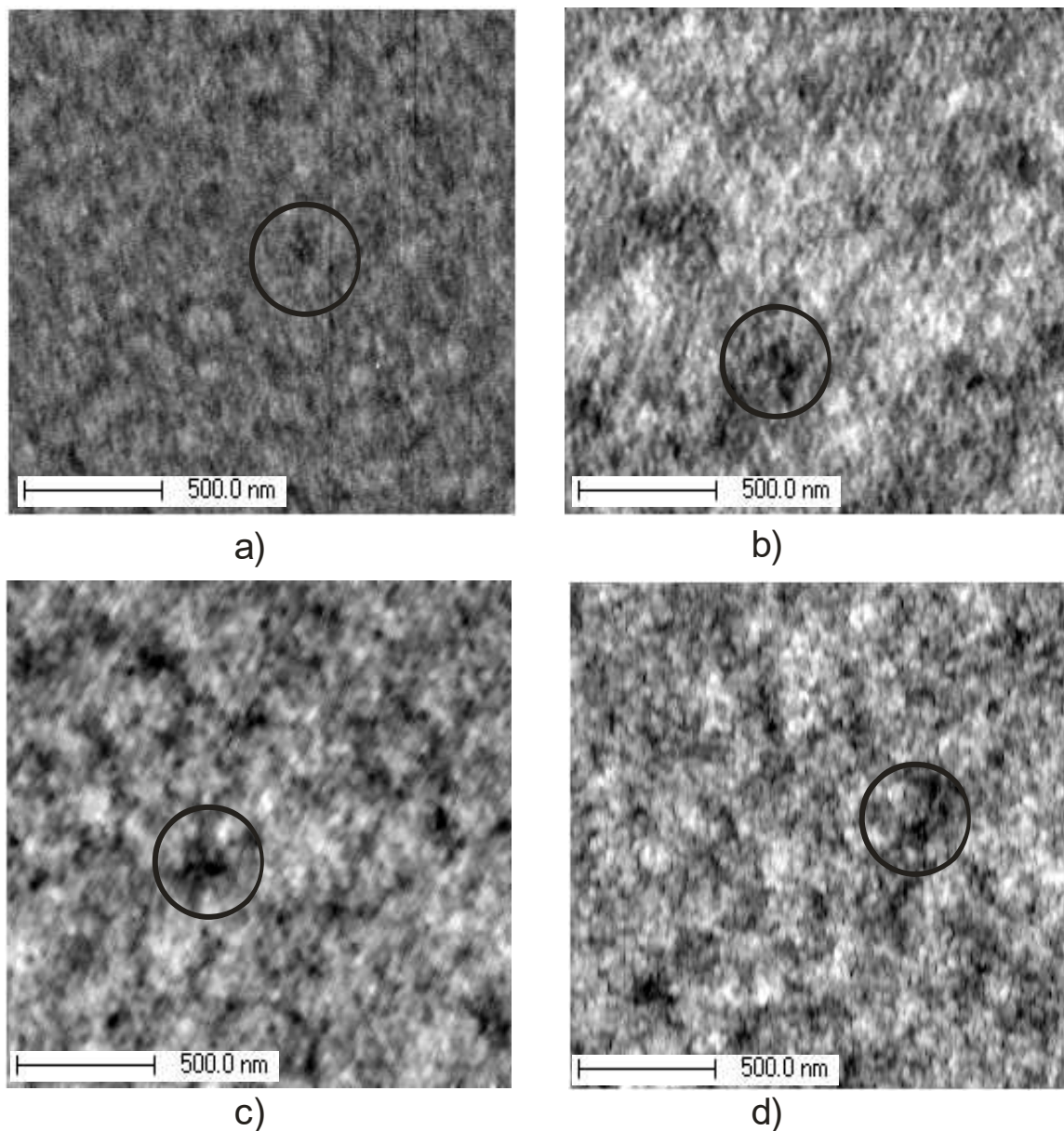


Рис. 4.4. Особенности морфологического строения пленок ПДФ. Полученных из растворов с разным содержанием ДДК а) 20%; б) 40% в) 50%, г) 80%.

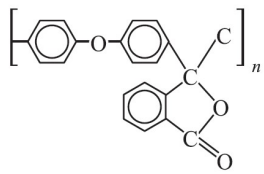
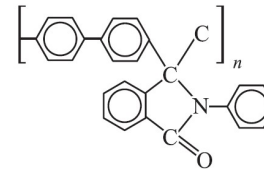
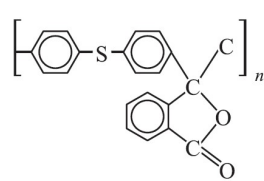
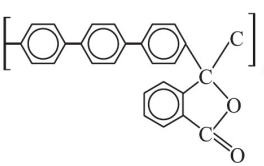
Таким образом, суперпозиция описанных явлений подтверждает справедливость применения в данном случае механизма поляризационной катастрофы.

Область насыщения проводимости и даже ее уменьшения с ростом концентрации допанта связана с топологическим нарушением сплошности пленки из-за процессов агрегации молекул допанта, вследствие склонности этого соединения к кристаллизации.

#### 4.2. Влияние электронной структуры полимеров на свойства границы раздела полимер/полимер

До сих пор, основные результаты по исследованию механизмов проводимости вдоль границы раздела полимер/полимер были выполнены с использованием полидифениленфталата.

**Таблица 4.1.** Некоторые стереометрические и энергетические параметры полимеров класса ПАФ, полученные методами квантово-химических расчетов B3LYP в базисе 6-31G(d)

№	Соединение	Дипольный момент D (Д)	Ширина запрещенной зоны E <sub>g</sub> (эВ)	Первый потенциал ионизации U <sub>ion<sup>+</sup></sub> (эВ)	Сродство к электрону, χ <sub>el</sub> (эВ)	Структурная формула мономерного звена
1	PDPHOPH(2)	5.602	4.72	6.43	1.71	
2	PNPDPH (1)	4.370	4.58	6.15	1.57	
3	PDPHSPH (3)	4.458	4.42	6.14	1.72	
4	PTPHPH(4)	5.656	4.49	6.22	1.73	

Для того чтобы выявить функциональные особенности полимера, приводящие к необычному межграничному явлению, необходимо провести сравнительное исследование, в котором были бы задействованы полимеры разного химического строения. В связи с этим в настоящем разделе работы в качестве объектов исследования были выбраны полимеры из класса полиариленфталидов (ПАФ): полидифениленоксидфталид (№1), (поли-N-фенил-дифениленфталимид (№2), полидифениленсульфидфталид (№3), политерфениленфталид (№4) различающихся как по структуре скелетной части молекулы, так и по химическому строению бокового функционального цикла. В таблице 4.1 представлены структурные формулы этих соединений и приведены различные параметры мономерных звеньев ПАФ, полученные методами квантовой химии. В частности, дипольного момента бокового фрагмента, угла наклона дипольного момента относительно скелетной части молекулы и плотность боковых групп на единицу длины полимерной молекулы.

Необходимо обратить внимание на сильно различающиеся величины и плотность дипольного момента боковых групп и разную ориентацию дипольного момента относительно скелетной части молекулы. Согласно формуле (4.1) эти параметры должны существенным образом отразиться на результирующем поле поверхностной поляризации.

Для проведения дальнейших исследований были изготовлены планарные образцы, представленные на рис. 4. 5. На первом этапе, на стеклянную подложку наносился первый нижний слой полимерной пленки. После сушки и полного удаления растворителя, методом термодиффузионного испарения в вакууме, наносились электроды. Расстояние и формы электродов задавались формой теневой маски. Существенное значение в этом случае имела форма и расстояние между электродами. Это задавалось подбором проволоки определенного диаметра. В случае использования проволоки диаметром 30 мкм, электроды получались формы, схематически представленной на рис. 4.5. В качестве материала электродов была выбрана медь.



Рис. 4.5. Схематическое изображение экспериментальной ячейки. 1 – подложка (стекло); 2 – первый полимерный слой; 3 – второй полимерный слой; 4 – медные электроды;

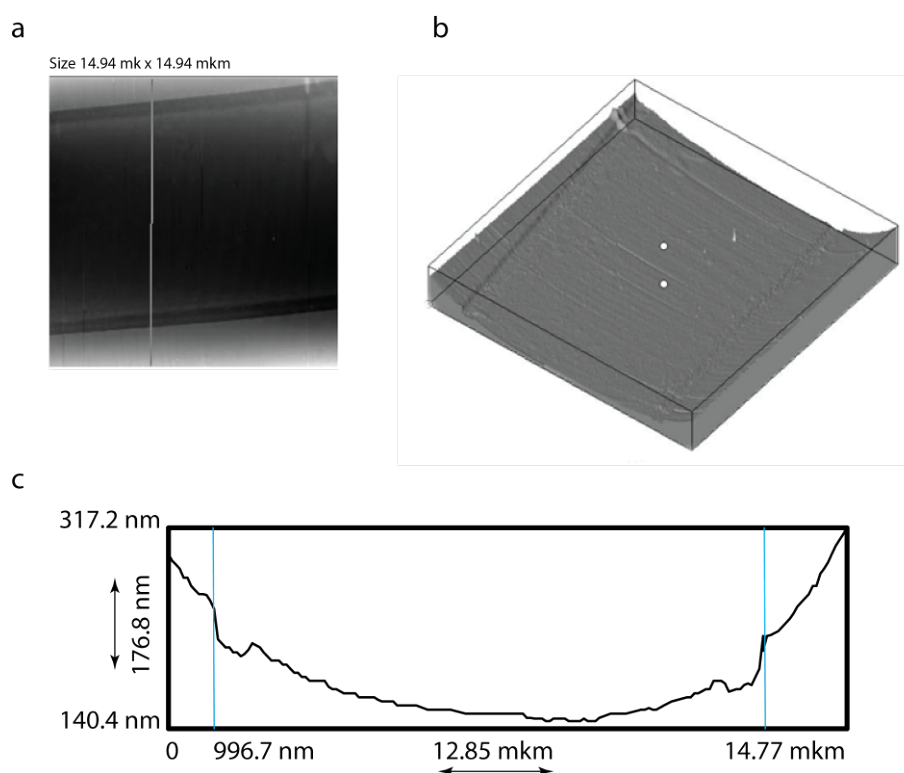


Рис. 4.6. Результаты АСМ-исследования экспериментальной структуры: а) морфология поверхности; б) профиль поверхности вдоль измерительной линии; в) трехмерное представление поверхности.

Заострения на концах электродов возникали за счет подпыления металла под проволоку. Именно этими металлическими заострениями электроды встраивались в область границы раздела полимер/полимер. Однако в этом случае возникает неопределенность в минимальном расстоянии между электродами.

Такая информация была получена с помощью методов атомно-силовой микроскопии (АСМ). На рис. 4.6. представлены результаты АСМ-исследования экспериментальной структуры, на которой проводились электрофизические измерения.

Рис. 4.6.а представляет собой двумерное изображение поверхности. Светлая линия на скане – измерительная линия, вдоль которой построено сечение поверхности (рис. 4.6.б) с использованием программных методов обработки изображения. На рис. 4.6.в представлено трехмерное изображение участка, изображенного на рис. 4.6 а. Наблюдаемая структура представляет собой вогнутую поверхность. Такой вид предположительно связан с подпылением металла вблизи краев теневой маски, так как одним из элементов маски была проволока круглого сечения. Анализ геометрических параметров профиля поверхности (рис.4.6.б) показал, что на профиле существуют два углубления с расстоянием между ними 11,8 мкм. По-видимому, именно эти углубления соответствуют краям электродов.

Для оценки толщины переходной области были изготовлены интерфейсные структуры полимер/полимер без электродов на поверхности полированного кремния (рис.4.7). Толщина переходной области между полимерными пленками составляет не более 30 нм.

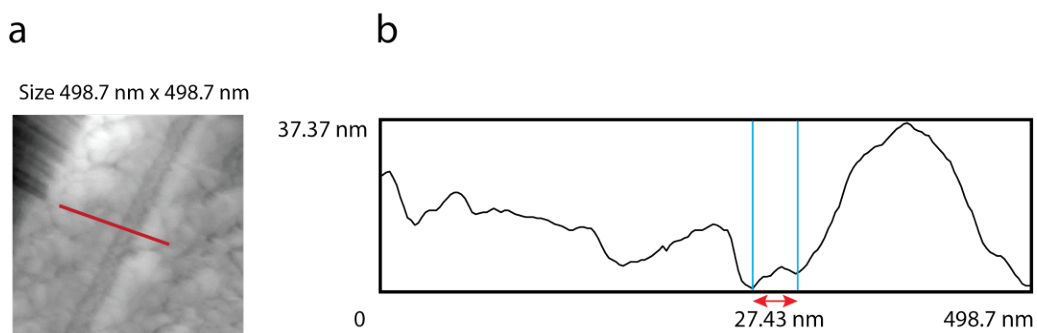


Рис. 4.7. Определение размеров интерфейсной области: а) АСМ изображение интерфейса полимер/полимер; б) профиль поверхности границы раздела, на основе которого производилась оценка толщины.

ВАХ структур представлены на рис. 4.8. Из анализа этих результатов следует, что при температурах выше 100 К. ВАХ имеют нелинейный вид для всех рассмотренных полимеров.

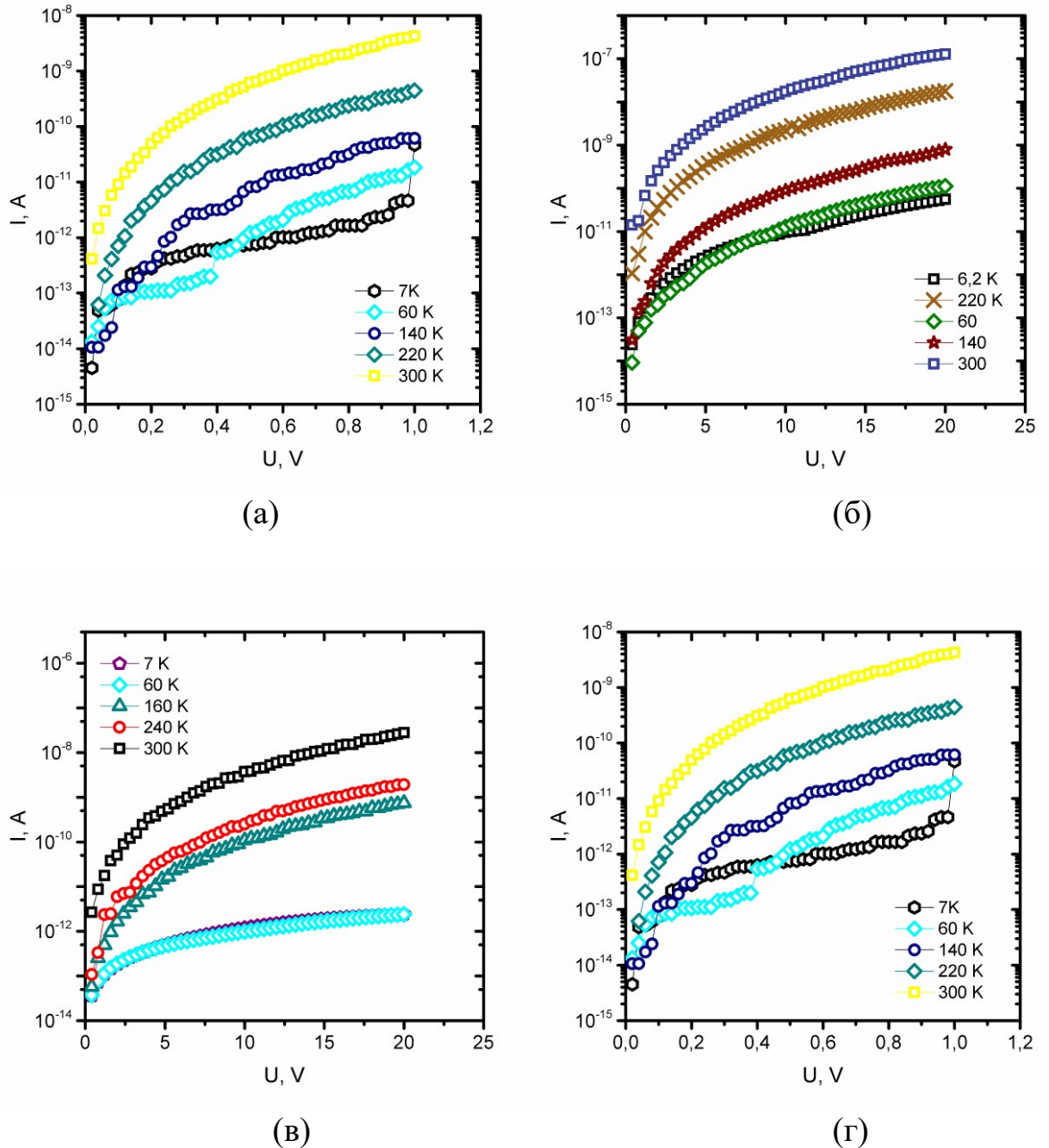


Рис.4.8. Типичные ВАХ, измеренные вдоль переходной области полимер/полимер. а) полидифениленоксидфталид; б) поли N-фенилдифениленфталимид; в) полидифениленсульфидфталид; г) политерфениленфталид;

Наибольшее значение проводимости наблюдается на интерфейсе дифениленоксидфталита, наименьшее для терфениленфталита. На всех ВАХ можно выделить омический участок  $I \sim U^n$  ( $n=1$ ) при малых напряжениях, и

сверхлинейный участок  $I \sim U^n$  ( $n > 1$ ). Такое поведение ВАХ свойственно для полупроводников и диэлектриков, и часто объясняется в рамках модели инжекционных токов. При температурах ниже 100 К, происходит линейаризация вольт-амперных характеристик. Для более наглядного представления на основе измеренных ВАХ были построены зависимости  $\ln(S) - 1000/T$  (рис. 4.9).

На представленных зависимостях четко прослеживается наличие двух линейных областей с разным наклоном. Такое поведение ВАХ характерно для наличия активационного механизма проводимости. То есть наблюдаются как минимум два механизма переноса заряда в разных температурных интервалах.

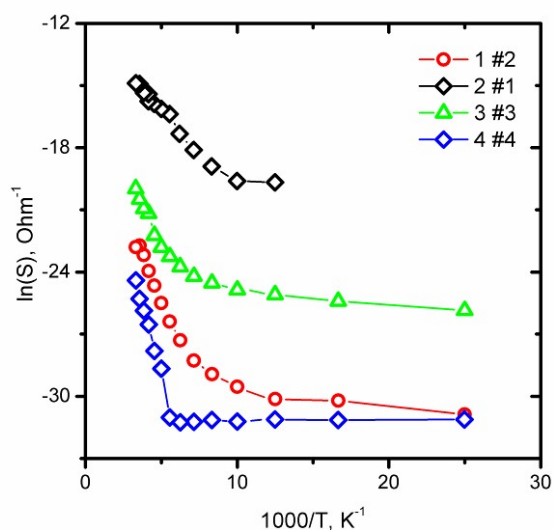


Рис. 4.9. ВАХ, перестроенные в координатах  $\ln(S) - 1000/T$

В области низких температур (6-100 К) проводимость изменяется слабо. Можно предположить, что основной вклад вносит ток, определяемый туннельной эмиссией, облегченной полем. В случае рассмотрения зависимостей в координатах Фаулера – Нордгейма ( $I/U^2 - 1/U$ ) и представленной на рис. 4.9, это предположение находит подтверждение. При низких температурах на графиках наблюдается резкое изменение хода кривой. При температурах выше 100 К, этот переход не наблюдается. Согласно наличию точки экстремума (min) на подобной зависимости показывает начальную область полей, в которой проявляется туннелирование. Участок справа от этой точки свидетельствует о наличии

туннельного тока в том диапазоне полей, при которых наклон кривой большой и во-вторых линейризуется. При высоких температурах наклон участка кривой справа от точки минимума практически отсутствует, следовательно, о туннельной эмиссии говорить нельзя. При низких температурах наклон значителен, но лишь небольшой участок (диапазон полей) линейризуется, следовательно, можно сделать вывод о том, что при низких температурах туннельная эмиссия проявляется как один из основных механизмов и начинает доминировать при высоких значениях приложенного поля. Подобная картина характерна для всех изученных соединений.

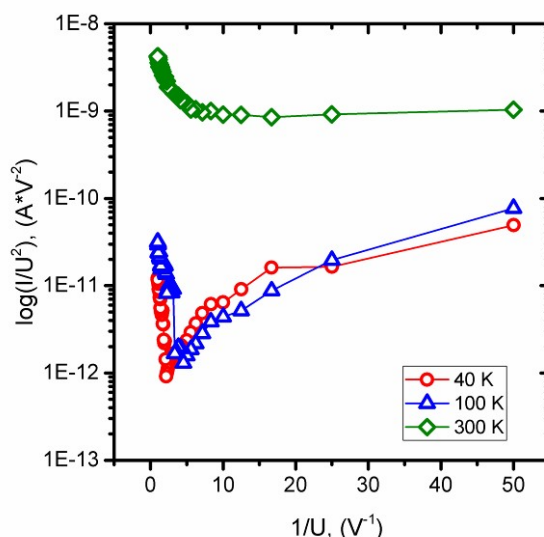


Рис. 4.10. ВАХ для различных температур перестроенные в координатах Фаулера- Нордгейма для политерфениленфталида.

При температурах выше 100 К наиболее вероятна инжекция носителей заряда, обусловленная термоэлектронной эмиссией Шоттки. Сильная зависимость ВАХ от температуры говорит о том, что ток, протекающий вдоль границы раздела ограничен не только инжекцией, но и объемным зарядом на ловушках, расположенных в запрещенной зоне. Дальнейший анализ данных мы проведем в рамках этих моделей. Согласно теории токов, ограниченных объемным зарядом (ТОПЗ), известно, что смена наклона ВАХ происходит, когда концентрация инжектированных носителей начинает превышать концентрацию собственных.

По положению данной точки на ВАХ можно провести оценку равновесной концентрации собственных основных носителей заряда, а также значения максимально возможной подвижности носителей заряда.

На рисунке 4.11. представлены температурные зависимости равновесной подвижности носителей зарядов, полученные из анализа ВАХ в рамках инжекционной модели. В рассматриваемом температурном диапазоне, наблюдается рост подвижности носителей заряда, который обуславливает и рост проводимости. При этом концентрация собственных носителей заряда претерпевает лишь незначительное увеличение с ростом температуры.

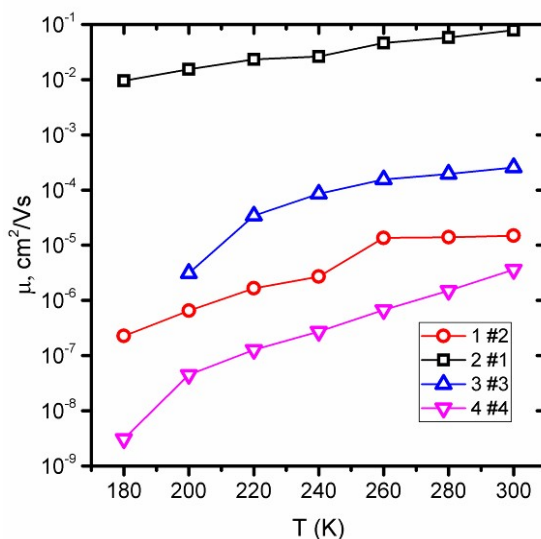


Рис. 4.11. Температурные зависимости подвижности (а) и равновесной концентрации носителей заряда (б) вдоль границ разделов, сформированных различными парами полиарилефталидов.

Анализ ВАХ так же позволяет оценить высоту потенциального барьера на контакте металл-интерфейс в отсутствии внешнего электрического поля  $\Phi_{B0}$ .

На рисунке 4.12 представлены температурные зависимости высот потенциальных барьеров металл/полимер. Хорошо видно, что с уменьшением температуры высота потенциального барьера линейно уменьшается, что так же согласуется с моделью токов, ограниченных объемным зарядом. Наблюдаемое на основе полученных данных снижение высоты барьеров при низких температурах,

должно приводить к росту проводимости. Однако согласно экспериментальным данным, такое поведение не наблюдается. Объяснение подобного эффекта может заключаться в значительном уменьшении подвижности носителей заряда при низких температурах.

Электронные транспортные свойства интерфейса полимер/полимер лучше всего характеризовать уровнем проводимости. Наибольшей проводимостью обладает интерфейс, созданный на основе полимера «1». Далее проводимость убывает в последовательности полимеров 2, 3, 4. В той же последовательности уменьшается подвижность носителей заряда. Концентрация носителей заряда менее чувствительна к изменению химической структуры полимеров. Это объясняется тем, что выбранный метод оценки по модели инжекционных токов использовал оценку концентрации носителей заряда на линейном участке ВАХ.

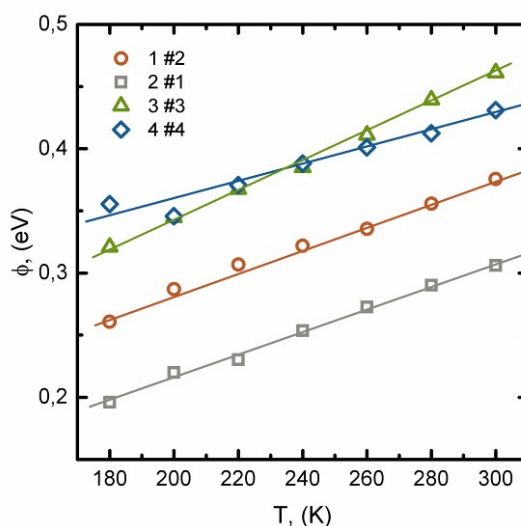


Рис. 4.12. Температурная зависимость высоты потенциального барьера контакта металл-интерфейс для рассмотренных структур.

На этом участке ВАХ ток обусловлен собственными носителями заряда. Концентрация носителей заряда в таких несопряженных полимерах ожидаемо близка. Сравнение энергетических параметров электронов, таких как энергии LUMO и НОМО не позволяют выявить каких-либо корреляций с проводимостью. Хотя этого можно было бы ожидать, так как известно, что LUMO сформирована электронами скелетной части молекулы, а НОМО электронами боковых

группировок. Причем именно боковые группы обладают большим дипольным моментом за счет соответствующего распределения электронной плотности. Также можно было бы ожидать и большей роли дипольного момента.

Проводимость вдоль слоя лучше всего коррелирует с параметром  $\Delta$ , который характеризует величину поля поверхностной поляризации полимерной пленки. Этот параметр 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. Наличие выделенного угла ориентации боковых групп предполагает, что часть макромолекул на поверхности должны располагаться упорядоченно. По-видимому, для использованных в работе полимеров это возможно, так как они имеют относительно высокую степень кристалличности в объеме от 15 до 30% для разных соединений. Это означает, что часть молекулярных цепей ориентируются одинаково в пространстве относительно друг друга. Это упорядочение подобно тому, которое наблюдается в нематических жидких кристаллах. На поверхности степень упорядочения возрастает из-за действия сил поверхностного поля и центробежных сил при изготовлении пленки из раствора. Таким образом, на поверхности полимерной пленки возникает «щетка» из боковых молекулярных групп.

Изменение электронных свойств вдоль границы раздела полимер/полимер хорошо коррелирует с параметром  $\Delta$ , оцененным по формуле (4.1) и результатам квантово-химических расчетов (Табл. 4.2). Полученные данные свидетельствуют о том, что результирующее значение проводимости границы раздела полимер/полимер определяется не только дипольным моментом функциональных групп, но также их ориентацией относительно плоскости границы раздела, а также плотности размещения этих групп на поверхности. При определенных условиях такая граница может сформировать как квантовую яму, так и потенциальный барьер, в зависимости от величины  $\Delta$ .

Можно обратить внимание на разную величину дипольного момента боковых групп, что связано с разницей их химического строения, разную ориентацию дипольного момента относительно (скелетной части) и разную плотность дипольных моментов. Согласно формуле (4.1) эти параметры существенным образом отражаются на результирующем поле поверхностной поляризации.

Таблица 4.2. Основные энергетические и стереометрические параметры для расчета величины  $\Delta$  и полученные значения

№	$\alpha$ , град.	$L_1$ , Å	$L_2$ , Å	$\rho L$ , нм <sup>-1</sup>	$\Delta$ , эВ	$(\mu \pm 18\%)$ см <sup>2</sup> /Вс
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	$0.4 \cdot 10^{-5}$

Анализ характера изменения температурных зависимостей проводимости (подвижности) вдоль интерфейса в структуре металл/КДЭГ/металл и сравнение этих результатов с аналогичными для вертикальной структуры металл/полимер/металл [171], показал существенное отличие, которое можно объяснить различием в размерности контактируемых областей. В работе [171] рассматривались сэндвич структуры металл/полимер/металл в которой каждый из контактирующих слоев представлял 3D структуру. В нашей же работе 3D область металлического электрода контактирует с 2D областью, вследствие чего образуется обедненный слой на контакте металл/Q2DEG, возникающим вследствие квантования энергии в двумерном слое и более высокого положения уровня Ферми по сравнению с металлом. Наличие такого обедненного слоя приводит к появлению активационного характера в измеренных ВАХ.

### 4.3. Излучательная рекомбинация в однослойных и двухслойных структурах

Свет генерируется в органических материалах в результате распада возбужденных состояний молекул, также известных как экситоны. Понимание свойств и взаимодействий экситонов имеет решающее значение для разработки эффективных органических устройств, для использования в дисплеях, лазерах и других осветительных приборах. Например, спиновая симметрия экситона определяет его вероятность излучательной рекомбинации, а также его множественность.

Одним из методов увеличения интенсивности излучения является метод, когда флуоресцентный акцептор вводится непосредственно в фосфоресцирующий донорный материал, так как непосредственная близость донора и акцептора увеличивает вероятность переноса между донорными и акцепторными триплетами. Однако эти флуоресцентные красители обычно демонстрируют крайне неэффективную фосфоресценцию.

Другой метод заключается в добавлении фосфоресцирующего материала и флуоресцентного акцептора в проводящую органическую основу. В идеале люминофор затем сенсibiliзирует передачу энергии от хозяина, теперь действующего как донор, к флуоресцентному акцептору.

Одним из направлений увеличения интенсивности излучения материалов является разработка устройств на основе многослойных структур [207-209]. В частности, большой интерес вызывают трехслойные структуры, в которых. Кроме инжекторов электронов и дырок присутствует тонкий переходный слой, в котором и происходит рекомбинация носителей заряда, то есть, распад экситонов. Такой слой добавляется в структуру для повышения эффективности излучательной рекомбинации.

В этом направлении, развиваются работы, связанные с созданием квантовых ям в промежутке между инжекторами носителей зарядов разных знаков. Например, в работах [208, 209] можно обнаружить упоминание допирования

тонкого переходного слоя низкомолекулярными веществами, в результате которых, интенсивность электролюминесценции многократно возрастает.

Роль двумерных электронных структур в механизмах транспорта и рекомбинации носителей заряда представляется нетривиальной и зависит от условий конкретной реализации, их взаимодействия между собой, взаимодействия с окружающей средой и тому подобное. Как правило, структура типа квантовой ямы в органических электролюминесцентных устройствах создается путем введения тонкого функционального слоя, толщина которого меньше длины волны Дебая электрона. Причем, необходимо расположить квантовую яму в области фронта излучательной рекомбинации многослойного устройства [208].

В работе [174] сообщалось о том, что двумерную структуру, содержащую квазидвумерный электронный газ можно создать на границе раздела двух пленок органических полимерных диэлектриков. Причем граница с оригинальными электронными свойствами возникает даже в том случае, если органические слои создаются на основе одного и того же соединения. Причем уже в работе [175] указывалось на возможное влияние электронных состояний, локализованных вдоль границы раздела на свойства геминальных пар двуслойной полимерной системы. До сих пор вопрос о природе этого квазидвумерного электронного состояния представляется важным и дискуссионным.

Для изучения электролюминесценции в полимерной пленке, содержащей границу раздела между двумя одинаковыми полимерами был выбран полимер ПДФ. На момент проведения этих работ данный полимер был наиболее изучен с точки зрения формирования границы раздела и квазидвумерного электронного газа вдоль нее. Подробности эксперимента описаны в разделе 2.2.4.

На рис. 4.13 представлены результаты измерения зависимостей интенсивности излучения от приложенного напряжения и соответствующая им вольтамперная характеристика однослойной пленки и пленки, содержащей границу раздела полимер/полимер.

В данной экспериментальной конфигурации пороговое напряжение, при котором начинается электролюминесценция в однослойной пленке, находится в диапазоне 15-16 В. Квантовая эффективность электролюминесценции мала, о чем свидетельствует малая интенсивность излучения.

Анализ представленных на рис. 4.13 результатов показывает, что интенсивность излучения в двухслойной пленке в несколько раз выше по сравнению с однослойной. Кроме того, уменьшается, пороговое напряжение начала электролюминесценции (для одного слоя  $U_t \sim 15$  В, для пленки, содержащей границу раздела  $U_t \sim 7$  В).

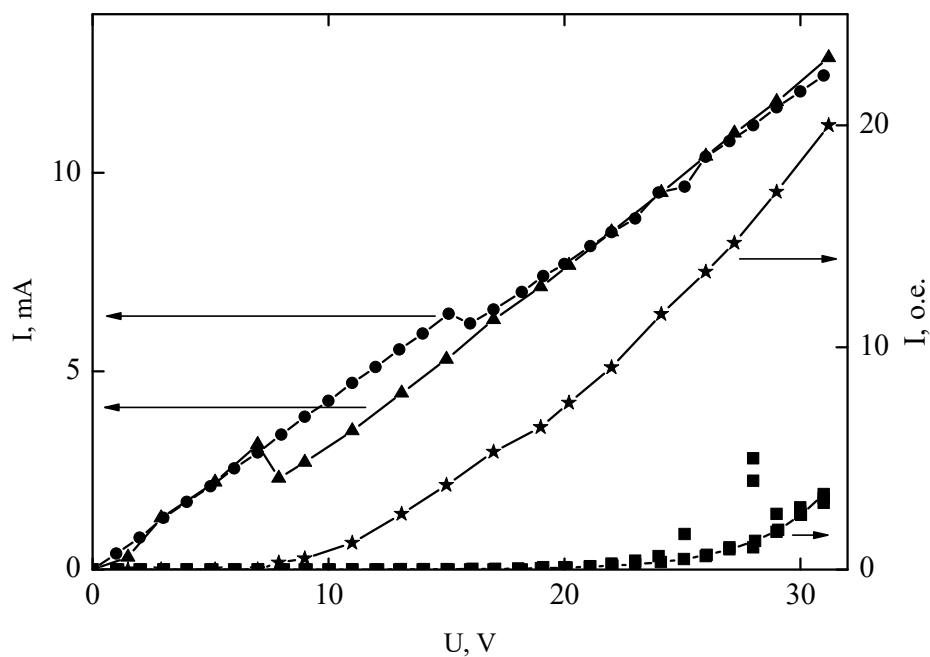


Рис.4.13. Вид ВАХ и вольт-яркостных характеристик (ВЯХ) структур, содержащих один слой полимера и структур, содержащих границу раздела полимер/полимер (соотношение толщин  $\sim 200$  нм/ $\sim 200$  нм) (● ВАХ однослойной пленки, ▲ – ВАХ пленки с границей раздела полимер/полимер, \* – ВЯХ пленки с границей раздела полимер/полимер ■ – ВЯХ однослойной пленки).

Для выяснения роли границы раздела в процессе излучательной рекомбинации дополнительно были проведены измерения на серии образцов, в

которых граница раздела последовательно перемещалась от одного электрода к другому. Предполагалось, что если граница раздела является местом локализации фронта излучательной рекомбинации, то ее смещение должно отразиться на вероятности излучательного процесса.

Подобная локализация предполагает учет соотношения между подвижностями носителей заряда электронов и дырок, так как это связано с оптимизацией «доставки» носителей в зону рекомбинации. Известно [210], что в пленках ПДФ подвижности носителей заряда зависят от электронного состояния полимерной пленки. В частности, при увеличении электропроводности, например, в результате приближения к порогу электронного перехода подвижность электронов растет и превышает подвижность дырок. Отсюда следует два вывода: первый - интенсивность излучательной рекомбинации должна зависеть от положения границы раздела; второй – положение границы раздела должно коррелировать с соотношением подвижностей носителей заряда (электрона и дырки). То есть смещение границы раздела полимер/полимер может изменить условия излучательной рекомбинации экситонов так, что это должно привести к уменьшению или увеличению интенсивности электролюминесценции.

На рисунке. 4.14 представлены ВАХ (а) и ВЯХ (б) структур, содержащих один слой полимерной пленки и структур, содержащих границу раздела полимер/полимер. Величина токов, протекающих через оба вида структур, отличаются не сильно. В то же время, из ВЯХ становится очевидным, что интенсивность излучения для двухслойных структур значительно превышает интенсивность излучения однослойных структур. При последовательном перемещении границы раздела полимер/полимер от катода (Al) к аноду (ITO) наблюдается рост интенсивности электролюминесценции. Пороговое значение напряжения начала электролюминесценции при этом также уменьшается, что можно видеть по виду ВАХ (рис. 4.14.а).

Минимальное расстояние от катода до границы раздела, которое удалось реализовать в настоящем эксперименте, составило  $\sim 20$  нм. При перемещении границы от катода к аноду наблюдается существенное увеличение интенсивности

излучения. Максимум интенсивности регистрируется вблизи анода на расстоянии  $\sim 60$  нм. Затем интенсивность уменьшается и на расстоянии  $\sim 20$  нм достигает минимального значения. Максимальное относительное изменение интенсивности электролюминесценции достигает 700 раз по сравнению с излучением однослойной структуры.

В разделе 1.4.4. хорошо описано, что при изготовлении двухслойной структуры методом осаждения из растворов соответствующих соединений в плоскости контакта слоев возникает диффузный слой толщиной до 10 нм, состоящий из смеси молекул обоих соединений. Из-за разницы в энергиях сродства к электрону и потенциалов ионизации в этой плоскости возникают потенциальные барьеры для дырок и электронов. Барьеры способствуют накоплению зарядов достаточно высокой плотности с каждой из сторон. А их излучательная рекомбинация приводит к повышению интенсивности электролюминесценции.

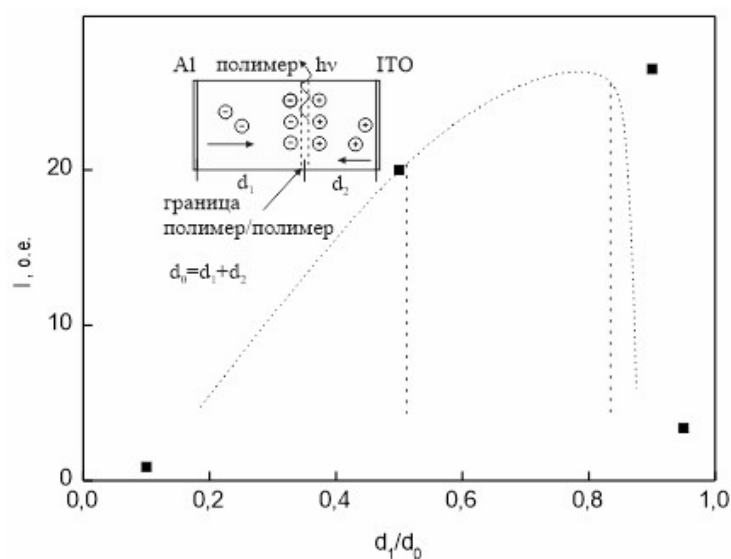


Рис. 4.15. Зависимость интенсивности излучения, в зависимости от положения границы раздела полимер/полимер. Структура образцов схематически показана на вставке, где  $d$  – суммарная толщина полимерных пленок,  $d_1$  и  $d_2$  – толщина отдельных слоев полимерных пленок

Ток рекомбинации в этом случае определяется как сумма произведений тока носителей заряда одного знака, на поверхностные плотности носителей заряда противоположного знака на границе раздела и ланжевенских сечений

рекомбинации. Этот эффект еще более возрастает, если граница раздела формируется из тонкой прослойки третьего вещества, представляющая собой квантовую яму.

Формирование границы раздела из молекул одного и того же вещества может быть затруднено факторами взаимодиффузии, поверхностного подрастворения нижнего слоя полимерной пленки, влиянием стерических эффектов и т.д. В этом случае следует ожидать формирования не четкой границы раздела, а диффузионного слоя, строение которого отличается от строения объема полимерных пленок. Тем не менее, так как используется одинаковый материал и растворитель, степень энергетического беспорядка по Гауссу может быть близка к объемной. В свою очередь, степень беспорядка определяется межмолекулярным расстоянием, от 0,1 до 0,01 эВ. Очевидно, что степень разупорядочения на границе раздела полимер/полимер может существенно ухудшить условия для возникновения особых энергетических состояний для носителей заряда. Необходимы дополнительные условия, например, наличие поверхностного слоя поляризованных молекул в области границы раздела. Ранее было установлено, что при этом вдоль границы раздела возникает новое электронное состояние, существенно отличающееся по своим свойствам от объема материала. Таким образом, граница раздела полимер/полимер играет роль аналогичную роли квантовой ямы в трехслойной электролюминесцентной структуре.

Теоретическая зависимость интенсивности электролюминесценции от положения границы раздела полимер/полимер была рассмотрена в работе [175]. В этой работе сообщалось, что зависимость электролюминесценции от положения границы раздела носит экстремальный характер. При этом можно подобрать такое положение границы раздела, при котором интенсивность электролюминесценции будет максимальным. Это положение соответствовало фронту рекомбинации носителей заряда разных знаков с разными подвижностями. То есть, время пролета носителей заряда до границы раздела в этом случае была одинаковой. При этом, относительное изменение интенсивности электролюминесценции было не столь велико, как в представленном эксперименте (рис. 4.15). Тем не менее,

фундаментальные предпосылки для подобного изменения параметров электролюминесценции являются очевидными.

В результате проведенных исследований установлено, что введение границы раздела полимер/полимер в структуру светоизлучающей полимерной пленки приводит к значительному увеличению интенсивности излучения за счет увеличения вероятности излучательной рекомбинации при локализации фронта рекомбинации экситонов вблизи границы раздела. Введение границы раздела приводит к аналогичным эффектам, которые наблюдаются в органических электролюминесцентных диодах со встроенными квантовыми ямами [211]: значительному увеличению интенсивности, существенному уменьшению порогового напряжения.

Границу раздела полимер/полимер можно косвенно считать областью с двумерным электронным газом, описанным в работе [194]. Положение границы раздела сильно влияет на интенсивность электролюминесценции. Как и во многих разупорядоченных системах, интенсивность электролюминесценции при отсутствии определенного фронта рекомбинации в полимерных пленках незначительна. Однако КДЭГ, который может локализовать фронт рекомбинации, многократно усиливает интенсивность излучения.

#### **4.4. Обсуждение результатов и выводы**

Помимо границ раздела типа металл/полимер или полупроводник/ полимер, как для фундаментальных исследований, так и для различных применений важное значение имеют границы раздела между органическими материалами, например, полимер/полимер. Такие границы позволяют привести к согласованию энергетические характеристики функциональных слоев, например, в органических светодиодах. Квантоворазмерные прослойки из органических материалов формируют квантовые ямы, которые способствуют повышению квантовой эффективности электролюминесценции. В отличие от общепринятых подходов в настоящей работе предпринята попытка создания квантоворазмерного

двумерного объекта вдоль границы раздела двух одинаковых полимерных диэлектриков. Кроме того, было обнаружено, что сама граница раздела может быть перспективным объектом фундаментальных и прикладных исследований.

Результаты исследований, приведенные в настоящей главе диссертации, позволяют сделать следующие выводы:

1. Методами атомно-силовой микроскопии доказано наличие переходной области нанометровых размеров между двумя пленками полидифениленфталида, полученными методом центрифугирования из раствора. Методом скола визуализирована область полимерной пленки вблизи границы раздела и определены ее геометрические параметры. Ширина переходной области в зависимости от условий приготовления может изменяться от нескольких нанометров до 25-30 нм.

2. Проводимость и подвижность носителей заряда вдоль границы раздела полимер/полимер увеличивается при увеличении плотности дипольных группировок за счет введения в объем полимерной пленки дипольных примесей. Этот факт может быть экспериментальным подтверждением важности гипотезы о поляризационной катастрофе.

3. Установлено влияние электронной структуры полимерных материалов на параметры квазидвумерного электронного газа, сформированного вдоль границы раздела полимер/полимер. Показано, что наилучшим образом с высокой проводимостью и подвижностью вдоль границы раздела коррелирует параметр, который мы определили, как поле поверхностной поляризации. Это поле формируется на поверхности полимерной пленки и зависит не только от дипольного момента молекул, но и поверхностной плотности диполей, и угла наклона диполей относительно нормали к поверхности.

4. Установлено, что наличие границы раздела полимер/полимер в структуре полупроводник/полимер/металл приводит к значительному увеличению интенсивности электролюминесценции, что свидетельствует о возрастании эффективности излучательной рекомбинации экситонов. По-видимому, электролюминесценция возникает в пленках полидифениленфталида, так как

ПДФ изначально обладает электронно-дырочным типом проводимости. Доказано, что граница раздела локализует фронт рекомбинации экситонов и потому ее перемещение внутри пленки оказывает сильное влияние на интенсивность электролюминесценции. Максимум интенсивности соответствует такому положению границы раздела, при котором обеспечивается равенство времени прихода электронов и дырок из электродов. Таким образом, по расположению границы раздела относительно инжектирующих электродов, при которой наблюдается максимум излучения, можно судить о соотношении подвижностей электронов и дырок. При этом наблюдалось максимальное увеличение интенсивности излучения, превосходящее несколько сотен раз.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. В результате электронного переключения, индуцированного малыми внешними воздействиями, в гетероструктуре металл/полидифениленфталид/металл происходит переход в высокопроводящее состояние. Это состояние характеризуется высокой проводимостью сопоставимой с проводимостью металлов, например, алюминия. При этом температурная зависимость также соответствует металлоподобному характеру изменения вплоть до температуры 5,6К. Причем при этих температурах не происходит перехода Паерлса, характерного для электропроводящих полимеров типа допированного полиацетилена.

2. Установлено, что параметры электронного переключения, индуцированного давлением в структуре металл/полимер/металл, определяются параметрами, изменяющими величину потенциального барьера на границе раздела металл/полимер. Такими параметрами являются: ЭРВ металлического электрода, напряжение, приложенное к структуре. Увеличение толщины полимерной пленки также приводит к росту порогового давления.

3. Установлено, что деформация (упругая, пластическая) и изменение концентрации дефектов в одном из металлов в многослойной структуре металл/полимер/металл приводит к изменению проводимости вследствие изменения высоты потенциального барьера на контакте полимера и металла, а также подвижности носителей заряда в полимере. Что может быть следствием изменения эффективной работы выхода металла при его деформировании или изменении концентрации дефектов.

4. Методами АСМ доказано, что при создании двуслойной полимерной пленки типа ПДФ/ПДФ возникает квазидвумерная переходная область между пленками. Эта область обладает уникальными электронными свойствами, аналогичными тем, которые ранее наблюдались вдоль границ раздела неорганических полярных диэлектриков: высокой проводимостью, вследствие аномально высокой подвижности носителей заряда (до  $10^2$  В/см<sup>2</sup>с). При этом эти

уникальные для полимерного диэлектрического материала свойства зависят от поверхностной дипольной поляризации пленок полимера. Последней можно управлять путем допирования полимерных пленок молекулами с большим дипольным моментом или подбирая нужные параметры у самой полимерной молекулы. А именно, помимо наличия боковых групп с относительно большим дипольным моментом необходима достаточно высокая поверхностная концентрация дипольных групп и их ориентация в пространстве относительно нормали к поверхности.

5. Установлено, что наличие границы раздела полимер/полимер в структуре ИТО/полимер/Al создает условия для эффективной излучательной рекомбинации экситонов. При этом фронт рекомбинации локализуется в области границы раздела двух полимерных пленок. Изменение положения границы раздела полимер/полимер относительно электродов, инжектирующих носители заряда разного знака, сильно влияет на интенсивность излучения. Максимум достигается при определенном положении границы внутри пленки, которое соответствует расстоянию, зависящему от подвижностей носителей и равенства времен их прихода к границе. Наличие границы раздела полимер/полимер увеличивает интенсивность электролюминесценции в сотни раз.

## Список литературы

- [1] Chiang, C. K. Electrical conductivity in doped polyacetylene /. C.K. Chiang, C.R.Fincher, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau, A.G. MacDiarmid // Physical review letters. – 1977. – V. 39. – №. 17. – P. 1098.
- [2] Baeriswyl, D. Conjugated conducting polymers – Springer Science & Business Media, 2012. – T. 102.
- [3] Coropceanu, V. Charge-transfer electronic states in organic solar cells / V.Coropceanu, X-K.Chen, T.Wang, Z. Zheng, J-L. Bredas // Nature Reviews Materials. – 2019. – V. 4. – №. 11. – P. 689-707.
- [4] Scharber, M.C., Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells / M.C. Sharber, N.S. Sariciftci //Progress in polymer science. – 2013. – V. 38. – №. 12. – P. 1929-1940.
- [5] Kang, H. Bulk-heterojunction organic solar cells: Five core technologies for their commercialization / H. Kang, G. Kim, J. Kim, S. Kwon, H. Kim, K. Lee // Advanced Materials. – 2016. – V. 28. – №. 36. – P. 7821-7861.
- [6] Ganesamoorthy, R. Fullerene based acceptors for efficient bulk heterojunction organic solar cell applications / R. Ganesamoorthy, G. Sathiyam, P. Sakthivel //Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2017. – V. 161. – P. 102-148.
- [7] Scott, J. C. Metal–organic interface and charge injection in organic electronic devices / J.C. Scott, //Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. – 2003. – T. 21. – №. 3. – P. 521-531. (2003).
- [8] Haneef, H. F. Charge carrier traps in organic semiconductors: a review on the underlying physics and impact on electronic devices / H.F.Haneef, A.M. Zeidell, O.D. Jurchescu //Journal of Materials Chemistry C. – 2020. –V. 8. – №. 3. – P. 759-787.
- [9] Natali, M. On the Nature of Charge-Injecting Contacts in Organic Field-Effect Transistors / M. Natali, M. Prosa, A. Longo, M. Bruciale, F. Mercuri, M. Buonomo, N. Lago, E. Benvenuti, F. Prescimone, C. Bettini, A. Cester, M. Melucci, M. Muccini, S. Toffanin //ACS Applied Materials & Interfaces. – 2020. – V. 12. – №. 27. – P. 30616-30626. (2020)

[10] Gotleyb, D. Role of the Dielectric Nature of the Transparent Contact in Charge Injection and Collection in Organic Optoelectronic Devices / D. Gotleyb, R. Shikler //Physical Review Applied. – 2019. – V. 12. – №. 1. – P. 014029.

[11] Martin, C. R. Handbook of Conducting Polymers eds. TA Skotheim, RL Elsenbaumer, JR Reynolds. – 1998. 120 p.

[12] Корлюков, А.А., Исследование строения кристаллов органических и элементоорганических соединений с помощью современных квантово-химических расчетов в рамках теории функционала плотности / А.А. Корлюков, М.Ю. Антипин //Успехи химии. – 2012. – Т. 81. – №. 2. – С. 105-129.

[13] Ламперт, М. Инжекционные токи в твердых телах / Г. Ламперт, П. Марк / Пер. с англ. – Мир, 1973. 416 с

[14] Gong, X. Electron–phonon interaction in efficient perovskite blue emitters / X. Gong, O. Voznyu, A. Jain, W. Liu, R. Sabatini, Z. Piontkowski, E.H Sargent, //Nature materials. – 2018. – V. 17. – №. 6. – P. 550-556. (2018).

[15] Wang, C. Organic semiconductor crystals / C. Wang, H .Dong, L. Jiang, W. Hu // Chemical Society Reviews. – 2018. – V. 47. – №. 2. – P. 422-500.

[16] Singh, T.B. High-performance ambipolar pentacene organic field-effect transistors on poly (vinyl alcohol) organic gate dielectric / T.B. Singh, F. Meghdadi, S. Günes, N. Marjanovic, G. Horowitz, P. Lang, N.S. Sariciftci //Advanced Materials. – 2005. – V. 17. – №. 19. – P. 2315-2320. (2005).

[17] Yang, S.Y. The effect of gate-dielectric surface energy on pentacene morphology and organic field-effect transistor characteristics / S.Y. Yang, K. Shin, C.E. Park //Advanced functional materials. – 2005. – V. 15. – №. 11. – P. 1806-1814.

[18] Краснов, К.С. Молекулы и химическая связь: Учебное пособие. – Высшая школа, 1984. – 295 с.

[19] Силиньш, Э.А. Электронные состояния органических молекулярных кристаллов. – Зинатне, 1978. – 344 с.

[20] Као, К., Перенос электронов в твердых телах: Электрические свойства органических полупроводников: В 2-х ч. / К. Као, В. Хуанг, З.З. Высоцкий / Пер. с англ. Ч. 1. – Мир, 1984. – 352 с.

[21] Pope, M. *Electronic processes in organic crystals and polymers.* – Oxford University Press on Demand, 1999. – T. 39. Pope M., Swenberg H.E. – 1351 c.

[22] Child, C.D. Discharge from hot CaO / C.D. Child // *Physical Review (Series I).* – 1911. – V. 32. – №. 5. – P. 492.

[23] Langmuir, I. The effect of space charge and residual gases on thermionic currents in high vacuum / I. Langmuir // *Physical Review.* – 1913. – V. 2. – №. 6. – P. 450.

[24] Zhu, Y.B. Novel scaling laws for the Langmuir-Blodgett solutions in cylindrical and spherical diodes / Y.B. Zhu, P. Zhang, A. Valfells, L.K. Ang, Y.Y. Lau // *Physical review letters.* – 2013. – V. 110. – №. 26. – P. 265007.

[25] Mott, N. F. *Electronic Processes in Ionic Crystals* / N.F. Mott, R.W. Gurney / Oxford. – 1964.

[26] Tsao, H.N. Ultrahigh mobility in polymer field-effect transistors by design / H.N. Tsao, D.M. Cho, I. Park, M.R. Hansen, A. Mavrinskiy, D.Y. Yoon, R. Graf, W. Pisula, H.W. Spiess, K. Müllen, // *Journal of the American Chemical Society.* – 2011. – V. 133. – №. 8. – P. 2605-2612.

[27] Chen, Z. High-Electron Mobility Tetrafluoroethylene-Containing Semiconducting Polymers / Z. Chen, W. Zhang, C.n Wei, Y. Zhou, Y. Pan, X. Wei, J. Huang, L. Wang, Gui Yu // *Chemistry of Materials.* – 2020. – V. 32. – №. 6. – P. 2330-2340.

[28] Shi, Y. Imide-Functionalized Thiazole-Based Polymer Semiconductors: Synthesis, Structure–Property Correlations, Charge Carrier Polarity, and Thin-Film Transistor Performance / Y. Shi, H. Guo, M. Qin, Y. Wang, J. Zhao, H. Sun, H. Wang, Y. Wang, X. Zhou, A. Facchetti, X. Lu, M. Zhou, X. Guo // *Chemistry of Materials.* – 2018. – V. 30. – №. 21. – P. 7988-8001.

[29] Han, C. High-mobility pentacene organic thin-film transistors achieved by reducing remote phonon scattering and surface-roughness scattering / C.Y. Han, W.M. Tang, P-T. Lai // *Applied Surface Science.* – 2021. – V. 544. – P. 148656.

[30] Pace, G. Intrinsically distinct hole and electron transport in conjugated polymers controlled by intra and intermolecular interactions / G. Pace, Il. Bargigia, Y-

Y. Noh, C. Silva, M. Caironi //Nature communications. – 2019. – V. 10. – №. 1. – P. 1-11.

[31] Afzal, T. Effect of post-deposition annealing temperature on the charge carrier mobility and morphology of DPPDTT based organic field effect transistors / T. Afzal, M.J. Iqbal, M.Z. Iqbal, A. Sajjad, M.A. Raza, S. Riaz, M.A. Kamran, A. Numan, S. Naseem //Chemical Physics Letters. – 2020. – V. 750. – P. 137507.

[32] Xiao, X. High transparency and enhanced mobility of field-effect transistors of the semiconductor/insulator polymer blends with ultralow semiconductor content / X. Xiao, G.Pan, F. Zhang //Organic Electronics. – 2020. – V. 82. – P. 105709.

[33] Bao, Z. Organic field-effect transistors. – CRC press, 2018. Bao, Z. and Locklin, J. (2007).

[34] Hwang, J. Energetics of metal–organic interfaces: New experiments and assessment of the field / J. Hwang, A. Wan, A.e Kahn //Materials Science and Engineering: R: Reports. – 2009. – V. 64. – №. 1-2. – P. 1-31.

[35] Lindell, L. Role of intrinsic molecular dipole in energy level alignment at organic interfaces / L. Lindell, D. Cakir, G. Brocks, M. Fahlman, S. Braun // Applied physics letters. – 2013. – V. 102. – №. 22. – P. 100\_1.

[36] Wang, Z.B. Energy-level alignment and charge injection at metal/C60/organic interfaces / Z.B. Wang, M.G. Helander, M.T. Greiner, J. Qiu, Z.H. Lu, //Applied Physics Letters. – 2009. – V. 95. – №. 4. – P. 201.

[37] Kirchartz, T. et al. Recombination via tail states in polythiophene: fullerene solar cells //Physical Review B. – 2011. – T. 83. – №. 11. – C. 115209. T. Kirchartz, B. E. Pieters, J. Kirkpatrick, U. Rau, and J. Nelson, Phys. Rev. B 2011, 83, 115209.

[38] Bolognesi, M. 2D  $\pi$ -conjugated benzo [1, 2-b: 4, 5-b'] dithiophene-and quinoxaline-based copolymers for photovoltaic applications / M. Bolognesi, D. Gedefaw, D. Dang, P. Henriksson, W. Zhuang, M. Tassarolo, E. Wang, M. Muccini, M. Seri, M.R. Andersson //RSC Advances. – 2013. – V. 3. – №. 46. – P. 24543-24552.

[39] Mühlbacher, D. High photovoltaic performance of a low-bandgap polymer / D. Mühlbacher, M. Scharber, M. Morana, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, C. Brabec // Advanced Materials. – 2006. – V. 18. – №. 21. – P. 2884-2889.

[40] Greiner, M.T. Metal/metal-oxide interfaces: how metal contacts affect the work function and band structure of MoO<sub>3</sub> / M.T. Greiner, L. Chai, M.G. Helander, W.M. Tang, Z.H. Lu //Advanced Functional Materials. – 2013. – V. 23. – №. 2. – P. 215-226.

[41] Wang R. et al. Oxygen vacancies allow tuning the work function of vanadium dioxide //Advanced Materials Interfaces. – 2018. – T. 5. – №. 22. – C. 1801033. R. Wang, T. Katase, Ke-Ke Fu, T. Zhai, J. Yang, Q. Wang, H. Ohta, N. Koch, S. Duhm, Oxygen Vacancies Allow Tuning the Work Function of Vanadium Dioxide, Advanced Materials Interfaces, 10.1002/admi.201801033, 5, 22, (2018).

[42] Cong, S. Modifying the valence state of molybdenum in the efficient oxide buffer layer of organic solar cells via a mild hydrogen peroxide treatment / S. Cong, A. Hadipour, T. Sugahara, T. Wei, J. Jiu, S. Ranjbar, Y. Hirose, M. Karakawa, S. Nagao, T. Aernouts, K. Suganuma //Journal of Materials Chemistry C. – 2017. – V. 5. – №. 4. – P. 889-895.

[43] Wandelt, K. The local work function: Concept and implications / K. Wandelt //Applied surface science. – 1997. – V. 111. – P. 1-10.

[44] König, T. Work Function Measurements of Thin Oxide Films on Metals MgO on Ag (001) / T. König, G.H. Simon, H.-P. Rust, M. Heyde // The Journal of Physical Chemistry C. – 2009. – V. 113. – №. 26. – P. 11301-11305.

[45] Huang, Z. Local work function measurements of thin oxide films on metal substrates / Z. Huang, Z. Xu, J. Zhou, H. Chen, W.i Rong, Y. Lin, X. Wen, H. Zhu, K. Wu //The Journal of Physical Chemistry C. – 2019. – V. 123. – №. 29. – P. 17823-17828.

[46] Sharma, N., Mapping of the electronic work function anisotropy of RF sputtered molybdenum thin film electrodes for piezoelectric devices / N. Sharma, R. Kumar, J. Jayabalan //Current Applied Physics. – 2021. – V. 21. – P. 58-63.

[47] Zhang, G. Extensive penetration of evaporated electrode metals into fullerene films: intercalated metal nanostructures and influence on device architecture / G. Zhang, S.A. Hawks, C. Ngo, L.T. Schelhas, D.T. Scholes, H. Kang, J.C. Aguirre, S.H. Tolbert,

B.J. Schwartz //ACS applied materials & interfaces. – 2015. – V. 7. – №. 45. – P. 25247-25258.

[48] Chen, L. et al. Charge injection barriers at metal/polyethylene interfaces / L. Chen, T.D. Huan, Y.C. Quintero, R. Ramprasad, //Journal of materials science. – 2016. – V. 51. – №. 1. – P. 506-512.

[49] Bhargava, K. Spectroscopic Characterization of Metal–Polymer Interface for Electronic Applications / K. Bhargava, V.Singh // Advances in Spectroscopy: Molecules to Materials. – Springer, Singapore, 2019. – P. 125-131.

[50] Rodriguez-Gonzalez, S. Homo level pinning in molecular junctions: Joint theoretical and experimental evidence / S. Rodriguez-Gonzalez, Z. Xie, O. Galangau, P. Selvanathan, L. Norel, C. Van Dyck, K. Costuas, C. D. Frisbie, S. Rigaut, J. Cornil // The journal of physical chemistry letters. – 2018. – V. 9. – №. 9. – P. 2394-2403.

[51] B. de Boer, B. Tuning of metal work functions with self-assembled monolayers / B. de Boer, A. Hadipour, M. Mandoc, T. van Woudenberg, P. Blom, //Advanced Materials. – 2005. – V. 17. – №. 5. – P. 621-625.

[52] Gärtner, M. Self-assembled monolayers with distributed dipole moments originating from bipyrimidine units / M. Gärtner, E. Sauter, G. Nascimbeni, A. Wiesner, M. Kind, P. Werner, C. Schuch, T. Abu-Husein, A. Asyuda, J.W. Bats, M. Bolte, E. Zojer, A. Terfort, M. Zharnikov // The Journal of Physical Chemistry C. – 2019. – V. 124. – №. 1. – P. 504-519.

[53] Vilan, A., Chemical modification of semiconductor surfaces for molecular electronics / A. Vilan, D. Cahen // Chemical reviews. – 2017. – V. 117. – №. 5. – P. 4624-4666.

[54] Asadi, K. Manipulation of charge carrier injection into organic field-effect transistors by self-assembled monolayers of alkanethiols / K. Asadi, F. Gholamrezaie, E.P. Smits, P.W. Blomand, B. de Boer //Journal of Materials Chemistry. – 2007. – V. 17. – №. 19. – P. 1947-1953.

[55] Hofmann, O.T. Work-function modification beyond pinning: When do molecular dipoles count? / O.T. Hofmann, D.A. Egger, E. Zojer // Nano letters. – 2010. – V. 10. – №. 11. – P. 4369-4374.

[56] Du, A. Hybrid graphene/titania nanocomposite: interface charge transfer, hole doping, and sensitization for visible light response / A. Du, Y.H. Ng, N.J. Bell, Z. Zhu, R. Amal, S.C. Smith // *The journal of physical chemistry letters*. – 2011. – V. 2. – №. 8. – P. 894-899.

[57] Scott, J.C. Metal–organic interface and charge injection in organic electronic devices / J.C. Scott, // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. – 2003. – V. 21. – №. 3. – P. 521-531. (2003).

[58] Paterson, A.F. The Impact of Molecular p-Doping on Charge Transport in High-Mobility Small-Molecule/Polymer Blend Organic Transistors / A.F. Paterson, Y. Lin, A.D. Mottram, Z. Fei, M.R. Niazi, A.R. Kirmani, A. Amassian, O. Solomeshch, N. Tessler, M. Heeney, T.D. Anthopoulos // *Advanced Electronic Materials*. – 2018. – V. 4. – №. 10. – P. 1700464.

[59] Wang, R. Improved Electron Transport with Reduced Contact Resistance in N-Doped Polymer Field-Effect Transistors with a Dimeric Dopant / R. Wang, Y. Guo, D. Zhang, H. Zhou, D. Zhao, Y. Zhang // *Macromolecular rapid communications*. – 2018. – V. 39. – №. 14. – P. 1700726.

[60] Xu, Y. Doping: a key enabler for organic transistors / Y. Xu, H. Sun, A. Liu, H.-H. Zhu, W. Li, Y.-F. Lin, Y.-Y. Noh // *Advanced Materials*. – 2018. – V. 30. – №. 46. – P. 1801830.

[61] Waldrip, M. Contact resistance in organic field-effect transistors: conquering the barrier / M. Waldrip, O.D. Jurchescu, D.J. Gundlach, E.G. Bittle // *Advanced Functional Materials*. – 2020. – V. 30. – №. 20. – P. 1904576.

[62] Wang, Q. Role of Schottky Barrier and Access Resistance in Organic Field-Effect Transistors / Q/ Wang, S. Jiang, B. Zhang, E.-Y. Shin, Y.-Y. Noh, Y. Xu, Y. Shi, Y. Li // *The journal of physical chemistry letters*. – 2020. – V. 11. – №. 4. – P. 1466-1472.

[63] Lu, G. Moderate doping leads to high performance of semiconductor/insulator polymer blend transistors / G. Lu, J. Blakesley, S. Himmelberger, P. Pingel, J. Frisch, I. Lieberwirth, I. Salzmann, M. Oehzelt, R. Di Pietro, A. Salleo, N. Koch, D. Neher // *Nature communications*. – 2013. – V. 4. – №. 1. – P. 1-8.

[64] Soeda, J. Solution-Crystallized Organic Field-Effect Transistors with Charge-Acceptor Layers: High-Mobility and Low-Threshold-Voltage Operation in Air / J. Soeda, Y. Hirose, M. Yamagishi, A. Nakao, T. Uemura, K. Nakayama, M. Uno, Y. Nakazawa, K. Takimiya, J. Takeya //Advanced materials. – 2011. – V. 23. – №. 29. – P. 3309-3314.

[65] Chen, X. Highly improved charge injection in pentacene-based organic transistors by chemically doping with copper iodide interlayer / X. Chen, X. Wei, H. Zhang, J. Wang //Physica Status Solidi (A). – 2017. – V. 214. – №. 8. – P. 1700064.

[66] Minari, T. Highly enhanced charge injection in thienoacene-based organic field-effect transistors with chemically doped contact / T. Minari, P. Darmawan, C. Liu, Y. Li, Y. Xu, K. Tsukagoshi //Applied Physics Letters. – 2012. – V. 100. – №. 9. – P. 59.

[67] Nicht, S. Functionalized p-dopants as self-assembled monolayers for enhanced charge carrier injection in organic electronic devices / S. Nicht, H. Kleemann, A. Fischer, K. Leo, B. Lüssem //Organic Electronics. – 2014. – V. 15. – №. 3. – P. 654-660.

[68] Hou, J.L. Reduced contact resistance in top-contact organic field-effect transistors by interface contact doping / J.-L. Hou, D. Kasemann, J. Widmer, A.A. Günther, B. Lüssem, K. Leo //Applied Physics Letters. – 2016. – V. 108. – №. 10. – P. 103303.

[69] Kim, Y. Enhanced Charge Injection Properties of Organic Field-Effect Transistor by Molecular Implantation Doping / Y. Kim, S. Chung, K. Cho, D. Harkin, W.-T. Hwang, D. Yoo, J.-K. Kim, W. Lee, Y. Song, H. Ahn, Y. Hong, H. Sirringhaus, K. Kang, T. Lee //Advanced Materials. – 2019. – V. 31. – №. 10. – P. 1806697.

[70] Yamamura, A. Wafer-scale, layer-controlled organic single crystals for high-speed circuit operation / A. Yamamura, S. Watanabe, M. Uno, M. Mitani, C. Mitsui, J. Tsurumi, N. Isahaya, Y. Kanaoka, T. Okamoto, J. Takeya //Science advances. – 2018. – V. 4. – №. 2. – P. eaao5758.

[71] Nicht, S. Functionalized p-dopants as self-assembled monolayers for enhanced charge carrier injection in organic electronic devices / S. Nicht, H. Kleemann,

A. Fischer, K. Leo, B. Lüssem //Organic Electronics. – 2014. – V. 15. – №. 3. – P. 654-660.

[72] Singh, S. Reduction of contact resistance by selective contact doping in fullerene n-channel organic field-effect transistors / S. Singh, S.K. Mohapatra, A. Sharma, C. Fuentes-Hernandez, S. Barlow, S.R. Marder, B. Kippelen //Applied Physics Letters. – 2013. – V. 102. – №. 15. – P. 63.

[73] Zhou, Y. A universal method to produce low-work function electrodes for organic electronics / Y. Zhou, C. Fuentes-Hernandez, J. Shim, J. Meyer, A. J. Giordano, H. Li, P. Winget, T. Papadopoulos, H. Cheun, J. Kim, M. Fenoll, A. Dindar, W. Haske, E. Najafabadi, T. M. Khan, H. Sojoudi, S. Barlow, S. Graham, J.-L. Bredas, S. R. Marder, A. Kahn, B. Kippelen //Science. – 2012. – V. 336. – №. 6079. – P. 327-332.

[74] Smith, C.S. Piezoresistance effect in germanium and silicon / C.S. Smith // Physical review. – 1954. – V. 94. – №. 1. – P. 42-49.

[75] Barlian, A.A. Semiconductor piezoresistance for microsystems / A.A. Barlian, W.-T. Park, J.R. Mallon, A.J. Rastegar, B.L. Pruitt // Proceedings of the IEEE. – 2009. – V. 97. – №. 3. – P. 513-552.

[76] Khan, A. Piezoelectric thin films: an integrated review of transducers and energy harvesting / A. Khan, Z. Abas, H.S. Kim, I.K. Oh, //Smart Materials and Structures. – 2016. – V. 25. – №. 5. – P. 053002.

[77] Sappati, K.K., Piezoelectric polymer and paper substrates: a review / K.K. Sappati, S. Bhadra //Sensors. – 2018. – V. 18. – №. 11. – P 3605.

[78] Soin, N. Exclusive self-aligned  $\beta$ -phase PVDF films with abnormal piezoelectric coefficient prepared via phase inversion / N. Soin, D. Boyer, K. Prashanthi, S. Sharma, A. Narasimulu, J. Luo, T. Shah, E. Siores, T. Thundat, // Chemical Communications. – 2015. – V. 51. – №. 39. – P. 8257-8260.

[79] Li, L. Studies on the transformation process of PVDF from  $\alpha$  to  $\beta$  phase by stretching / L. Li, M. Zhang, M. Rong, W. Ruan // RSC Advances. – 2014. – V. 4. – №. 8. – P. 3938-3943.

[80] Yuan, Y. Ultra-high mobility transparent organic thin film transistors grown by an off-centre spin-coating method / Y. Yuan, G. Giri, A. L. Ayzner, A. P. Zoombelt,

S. C. B. Mannsfeld, J. Chen, D. Nordlund, M. F. Toney, J. Huang, and Z. Bao //Nature communications. – 2014. – V. 5. – №. 1. – P. 1-9.

[81] Savagatrup, S. Molecularly stretchable electronics / S. Savagatrup, A.D. Printz, T.F. O'Connor, A.V. Zaretski, D.J. Lipomi / Chemistry of Materials. – 2014. – V. 26. – №. 10. – P. 3028-3041.

[82] Polywka, A. Facile preparation of high-performance elastically stretchable interconnects / A. Polywka, T. Jakob, L. Stegers, T. Riedl, and P. Georn //Advanced Materials. – 2015. – V. 27. – №. 25. – P. 3755-3759.

[83] Hatakeyama-Sato, K. Ultrathin and stretchable rechargeable devices with organic polymer nanosheets conformable to skin surface / K. Hatakeyama-Sato, H. Wakamatsu, K. Yamagishi, T. Fujie, S. Takeoka, K. Oyaizu, H. Nishide //Small. – 2019. – V. 15. – №. 13. – P. 1805296.

[84] Matsuhisa, N. Materials and structural designs of stretchable conductors / N. Matsuhisa, X. Chen, Z. Bao, T. Someya //Chemical Society Reviews. – 2019. – V. 48. – №. 11. – P. 2946-2966.

[85] Hsieh, Y.T. Realization of intrinsically stretchable organic solar cells enabled by charge-extraction layer and photoactive material engineering / Y.-T. Hsieh, J.-Y. Chen, S. Fukuta, P.-C. Lin, T. Higashihara, C.-C. Chueh, W.-C. Chen //ACS applied materials & interfaces. – 2018. – V. 10. – №. 25. – P. 21712-21720.

[86] Wang, Z. A Simple Structure Conjugated Polymer for High Mobility Organic Thin Film Transistors Processed from Nonchlorinated Solvent / Z. Wang, D. Pei, Z. Peng, J. Zhang, Y. Deng, Y. Han, L. Ye, Y. Geng //Advanced Science. – 2019. – V. 6. – №. 24. – P. 1902412.

[87] Root, S.E. Mechanical properties of organic semiconductors for stretchable, highly flexible, and mechanically robust electronics / S.E. Root, S. Savagatrup, A. D. Printz, D. Rodriguez, D.J. Lipomi //Chemical reviews. – 2017. – V 117. – №. 9. – P. 6467-6499.

[88] Awartani, O. Correlating stiffness, ductility, and morphology of polymer: fullerene films for solar cell applications / O. Awartani, B.I. Lemanski, H.W. Ro, L.J.

Richter, D.M. DeLongchamp, B.T. O'Connor //Advanced Energy Materials. – 2013. – V. 3. – №. 3. – P. 399-406.

[89] Luo, R. A simple strategy for high stretchable, flexible and conductive polymer films based on PEDOT: PSS-PDMS blends / R. Luo, H. Li, B. Du, S. Zhou, Y. Zhu //Organic Electronics. – 2020. – V. 76. – P. 105451.,

[90] Tummala, N.R. Entanglements in P3HT and their influence on thin-film mechanical properties: Insights from molecular dynamics simulations / N.R. Tummala, C. Risko, C. Bruner, R.H. Dauskardt, and J.-L. Bredas // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 2015. – V. 53. – №. 13. – P 934-942.

[91] Clark, J. Determining exciton bandwidth and film microstructure in polythiophene films using linear absorption spectroscopy / J. Clark, J.-F. Chang, F. C. Spano, R. H. Friend, and C. Silva //Applied Physics Letters. – 2009. – V. 94. – №. 16. – P. 117.

[92] Chang, J.F. Enhanced mobility of poly (3-hexylthiophene) transistors by spin-coating from high-boiling-point solvents / J. Chang, B. Sun, D.W. Breiby, M.M. Nielsen, T.I. Solling, M. Giles, I. McCulloch, H. Sirringhaus //Chemistry of Materials. – 2004. – V. 16. – №. 23. – P. 4772-4776.

[93] Jia, H. Effect of poly (3-hexylthiophene) film thickness on organic thin film transistor properties / H. Jia, S. Gowrisanker, G.K. Pant, R.M. Wallace, B.E. Gnade //Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. – 2006. – V. 24. – №. 4. – P. 1228-1232.

[94] Majewski, L.A. Influence of processing conditions on the stability of poly (3-hexylthiophene)-based field-effect transistors / L.A. Majewski, J.W. Kingsley, C. Balocco, A.M. Song //Applied physics letters. – 2006. – V. 88. – №. 22. – P. 222108.

[95] Surin, M. Relationship between the microscopic morphology and the charge transport properties in poly (3-hexylthiophene) field-effect transistors / M. Surin, P. Leclere, R. Lazzaroni, J.D. Yuen, G. Wang, D. Moses, A.J. Heeger, S. Cho, K. Lee //Journal of applied physics. – 2006. – V. 100. – №. 3. – P. 033712.

[96] Savagatrup, S. Viability of stretchable poly (3-heptylthiophene)(P3HpT) for organic solar cells and field-effect transistors / S. Savagatrup, A.D. Printz, H. Wu, K.M.

Rajan, E.J. Sawyer, A.V. Zaretski, C.J. Bettinger, D.J. Lipomi //Synthetic Metals. – 2015. – V. 203. – P. 208-214.

[97] Park, Y.D. Effect of side chain length on molecular ordering and field-effect mobility in poly (3-alkylthiophene) transistors / Y.D. Park, D.H. Kim, Y. Jang, J.H. Cho, M. Hwang, H.S. Lee, J.A. Lim, K. Cho //Organic electronics. – 2006. – V. 7. – №. 6. – P. 514-520.

[98] Kim, J.S. Tuning mechanical and optoelectrical properties of poly (3-hexylthiophene) through systematic regioregularity control / J.-S. Kim, J.-H. Kim, W. Lee, H. Yu, H.J. Kim, I. Song, M. Shin, J.H. Oh, U. Jeong, T.-S. Kim // Macromolecules. – 2015. – V. 48. – №. 13. – P. 4339-4346.

[99] O'Connor, B. Correlations between mechanical and electrical properties of polythiophenes / O'Connor B., Chan E.P., Chan C., Conrad B.R., Richter L.J., Kline R.J., Heeney M., McCulloch I., Soles C.L., DeLongchamp D.M. //ACS nano. – 2010. – V. 4. – №. 12. – P. 7538-7544.

[100] Wu, Y. Strain effects on the work function of an organic semiconductor / Wu Y., Chew A.R., Rojas G.A., Sini G., Haugstad G., Belianinov A., Kalinin S.V., Li H., Risko C., Brédas J.-L., Salleo A., Frisbie C.D. //Nature communications. – 2016. – V. 7. – №. 1. – P. 1-9.

[101] Wu, Y. Scanning Kelvin Probe Microscopy Reveals Planar Defects Are Sources of Electronic Disorder in Organic Semiconductor Crystals / Wu, Y., Ren, X., McGarry, K. A., Bruzek, M. J., Douglas, C. J., & Frisbie, C. D. //Advanced Electronic Materials. – 2017. – V. 3. – №. 7. – P. 1700117.

[102] Пантелеев, К.В. Диагностика локальных изменений пластической деформации по работе выхода электрона / К.В. Пантелеев, А.И. Свистун, А.Л. Жарин // Приборы и методы измерений. – 2015. – Т. 6. – №. 1. – С. 56-63.

[103] Погосов, В.В., О влиянии деформации и диэлектрического покрытия на работу выхода электронов из металла / В.В., Погосов, А.В. Бабич //Журнал технической физики. – 2008. – Т. 78. – №. 8. – С. 116-124.

[104] Dearnaley, G. Electrical phenomena in amorphous oxide films / G. Dearnaley, A. M. Stoneham, and D. V. Morgan // *Reports on Progress in Physics*. – 1970. – V. 33. – №. 3. – P. 1129.

[105] Panda, D. Perovskite oxides as resistive switching memories: a review / D. Panda and T.-Y. Tseng // *Ferroelectrics*. – 2014. – V. 471. – №. 1. – P. 23-64.

[106] Kim, H.D. Large resistive-switching phenomena observed in Ag/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Al memory cells / H.-D. Kim, H.-M. An, K. C. Kim, Y. Seo, K.-H. Nam, H.-B. Chung, E. B. Lee, and T. G. Kim // *Semiconductor Science and Technology*. – 2010. – V. 25. – №. 6. – P. 065002.

[107] Kim, H.D. Stable bipolar resistive switching characteristics and resistive switching mechanisms observed in aluminum nitride-based ReRAM devices / H.-D. Kim, H.-M. An, E. B. Lee, and T. G. Kim // *IEEE transactions on electron devices*. – 2011. – V. 58. – №. 10. – P. 3566-3573.

[108] Lee, J.S. Resistive switching phenomena: A review of statistical physics approaches / Lee, J. S., Lee, S., & Noh, T. W. // *Applied Physics Reviews*. – 2015. – V. 2. – №. 3. – P. 031303.

[109] Scott, J.C. Nonvolatile memory elements based on organic materials / J.C. Scott, L.D. Bozano // *Advanced materials*. – 2007. – V. 19. – №. 11. – P. 1452-1463.

[110] Cho, B. Organic resistive memory devices: performance enhancement, integration, and advanced architectures / B. Cho, S. Song, Y. Ji, T.-W. Kim, and T. Lee // *Advanced Functional Materials*. – 2011. – V. 21. – №. 15. – P. 2806-2829.

[111] Sun, Y. Nonvolatile ternary resistive switching memory devices based on the polymer composites containing zinc oxide nanoparticles / Y. Sun, D. Wen, X. Bai // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2018. – V. 20. – №. 8. – P. 5771-5779.

[112] Lv, W. Tunable nonvolatile memory behaviors of PCBM–MoS<sub>2</sub> 2D nanocomposites through Surface deposition ratio control / W. Lv, H. Wang, L. Jia, X. Tang, C. Lin, L. Yuwen, // *ACS applied materials & interfaces*. – 2018. – V. 10. – №. 7. – P. 6552-6559.

[113] Huang, R. Resistive switching in organic memory devices for flexible applications / R. Huang, Y. Cai, Y. Liu, W. Bai, Y. Kuang, Y. Wang // *IEEE*

International Symposium on Circuits and Systems (ISCAS). – IEEE, 2014. – P. 838-841.

[114] Ali, S. Ultra-low power non-volatile resistive crossbar memory based on pull up resistors / S. Ali, J. Bae, C.H. Lee, S. Shin, N.P. Kobayashi // *Organic Electronics*. – 2017. – V. 41. – P. 73-78.

[115] Quinteros, C. HfO<sub>2</sub> based memory devices with rectifying capabilities / C. Quinteros, R. Zazpe, F. Marlasca, F. Golmar, F. Casanova, P. Stoliar // *Journal of Applied Physics*. – 2014. – V. 115. – №. 2. – P. 024501.

[116] Minnekhanov, A. On the resistive switching mechanism of parylene-based memristive devices / A. Minnekhanov, A. Emelyanov, D.A. Lapkin, K.E. Nikiruy, B.S. Shvetsov, A.A. Nesmelov; V.V. Rylkov, V.A. Demin, V. Erokhin // *Organic Electronics*. – 2019. – V. 74. – P. 89-95.

[117] Matsukatova, A.N. Second-Order Nanoscale Thermal Effects in Memristive Structures Based on Poly-p-Xylylene / A.N. Matsukatova, A.V. Emelyanov, A.A. Minnekhanov, V.A. Demin, V.V. Rylkov, P.A. Forsh, P.K. Kashkarov // *JETP Letters*. – 2020. – V. 112. – №. 6. – P. 357-363.

[118] Wu, C. Flexible three-dimensional artificial synapse networks with correlated learning and trainable memory capability / C. Wu, T.W. Kim, H.Y. Choi, D.B. Strukov, J.J. Yang // *Nature communications*. – 2017. – V. 8. – №. 1. – P. 1-9.

[119] Chen, Q. Low Power Parylene-Based Memristors with a Graphene Barrier Layer for Flexible Electronics Applications / Q. Chen, M. Lin, Z. Wang, X. Zhao, Y. Cai, L. Qi, Y. Fang, Y. Yang, M. He, R. Huang // *Advanced Electronic Materials*. – 2019. – V. 5. – №. 9. – P. 1800852.

[120] Zhang, H. Bistable non-volatile resistive memory devices based on ZnO nanoparticles embedded in polyvinylpyrrolidone / H. Zhang, X. Zhao, J. Huang, J. Bai, Y. Hou, C. Wang, // *RSC Advances*. – 2020. – V. 10. – №. 25. – P. 14662-14669.

[121] Patil, H. Stable and Multilevel Data Storage Resistive Switching of Organic Bulk Heterojunction / H. Patil, H. Kim, S. Rehman, K.D. Kadam, J. Aziz, M.F. Khan, D-k. Kim // *Nanomaterials*. – 2021. – V. 11. – №. 2. – P. 359.

[122] Brière, B. Interplay between bandwidth-controlled and filling-controlled pressure-induced Mott insulator to metal transition in the molecular compound [Au (Ettiazdt) 2] / B. Brière, J. Caillaux, Y. Le Gal, D. Lorcy, S. Lupi, A. Perucchi, V. Ta Phuoc // *Physical Review B*. – 2018. – V. 97. – №. 3. – P. 035101. (2018).

[123] De Boer, R.W.I. Field-effect transistors on tetracene single crystals / De Boer R.W.I., Klapwijk T.M., Morpurgo A.F. // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – V. 83. – P. 4345-4347.

[124] Takeya, J. Field-induced charge transport at the surface of pentacene single crystals: A method to study charge dynamics of two-dimensional electron systems in organic crystals / J. Takeya, C. Goldmann, S. Haas, K.P. Pernstich, B. Ketterer, B. Batlogg // *Journal of Applied Physics*. – 2003. – V. 94. – №. 9. – P. 5800-5804.

[125] Laudise, R.A. Physical vapor growth of organic semiconductors / R.A. Laudise, C. Kloc, P.G. Simpkins, T. Siegrist // *Journal of crystal growth*. – 1998. – V. 187. – №. 3-4. – P. 449-454.

[126] Kloc, C. Physical vapor growth of centimeter-sized crystals of  $\alpha$ -hexathiophene / C. Kloc, P. G. Simpkins, T. Siegrist, and R. A. Laudise // *Journal of crystal growth*. – 1997. – V. 182. – №. 3-4. – P. 416-427.

[127] Lamport, Z.A. Organic thin films with charge-carrier mobility exceeding that of single crystals / Z.A. Lamport, R.Li, C. Wang, W. Mitchell, D. Sparrowe, D.-M. Smilgies, C. Day, V. Coropceanu, O.D. Jurchescu // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2017. – V. 5. – №. 39. – P. 10313-10319.

[128] Jiang, L. Millimeter-sized molecular monolayer two-dimensional crystals / L. Jiang, H. Dong, Q. Meng, H. Li, M. He, Z. Wei, Y. He, and W. Hu // *Advanced Materials*. – 2011. – V. 23. – №. 18. – P. 2059-2063.

[129] Klauk, H. Ultralow-power organic complementary circuits / H. Klauk, U. Zschieschang, J. Pflaum, and M. Halik // *Nature*. – 2007. – V. 445. – №. 7129. – P. 745-748.

[130] Yokota, T. Flexible Low-Voltage Organic Transistors with High Thermal Stability at 250 C / T. Yokota, K. Kuribara, T. Tokuhara, U. Zschieschang, H. Klauk, K.

Takimiya, Y. Sadamitsu, M. Hamada, T. Sekitani, T. Someya // *Advanced materials*. – 2013. – V. 25. – №. 27. – P. 3639-3644.

[131] DeLongchamp, D.M. Variations in semiconducting polymer microstructure and hole mobility with spincoating speed / D.M. DeLongchamp, B.M. Vogel, Y. Jung, M.C. Gurau, C.A. Richter, O.A. Kirillov, J. Obrzut, D.A. Fischer, S. Sambasivan, L.J. Richter, and E.K. Lin // *Chem. Mater.* – 2005. – V. 17. – №. 23. – P. 5610-5612.

[132] Chen, J. Solvent-type-dependent polymorphism and charge transport in a long fused-ring organic semiconductor / J. Chen, M. Shao, K. Xiao, A. J. Rondinone, Y.-L. Loo, P.R. C. Kent, B.G. Sumpter, D. Li, J.K. Keum, P.J. Diemer, J.E. Anthony, O.D. Jurchescu, and J. Huang // *Nanoscale*. – 2014. – V. 6. – №. 1. – P. 449-456.

[133] Diemer, P.J. Vibration-Assisted Crystallization Improves Organic/Dielectric Interface in Organic Thin-Film Transistors / P. J. Diemer, C. R. Lyle, Y. Mei, C. Sutton, M. M. Payne, J. E. Anthony, V. Coropceanu, J.-L. Bredas, and O. D. Jurchescu // *Advanced Materials*. – 2013. – V. 25. – №. 48. – P. 6956-6962.

[134] Goetz, K.P. Effect of acene length on electronic properties in 5-, 6-, and 7-ringed heteroacenes / K.P. Goetz, Z.Li, J.W. Ward, C. Bougher, J. Rivnay, J. Smith, B.R. Conrad, S.R. Parkin, T.D. Anthopoulos, A. Salleo, J.E. Anthony, O.D. Jurchescu // *Advanced Materials*. – 2011. – V. 23. – №. 32. – P. 3698-3703.

[135] Hsu, H.W. Surface Energy-Mediated Self-Patterning for High Performance Spray-Deposited Organic Field Effect Transistors / H.-W. Hsu, W.-C. Chang, S.-H. Tung, C.-L. Liu // *Advanced Materials Interfaces*. – 2016. – V. 3. – №. 11. – P. 1500714.

[136] Minemawari, H. Inkjet printing of single-crystal films / H. Minemawari, T. Yamada, H. Matsui, J. Tsutsumi, S. Haas, R. Chiba, R. Kumai, and T. Hasegawa // *Nature*. – 2011. – V. 475. – №. 7356. – P. 364-367.

[137] Diemer, P.J. Laser-Printed Organic Thin-Film Transistors / P. J. Diemer, A. F. Harper, M. R. Niazi, A. J. Petty, J. E. Anthony, A. Amassian, and O. D. Jurchescu // *Advanced Materials Technologies*. – 2017. – V. 2. – №. 11. – P. 1700167.

[138] Kirova, N. Electronic ferroelectricity in carbon based materials / N. Kirova; S. Brazovskii // *Synthetic Metals*. – 2016. – V. 216. – P. 11-22.

[139] Lim, C.K. Manipulating magneto-optic properties of a chiral polymer by doping with stable organic biradicals / C. Lim, M. Cho, A. Singh, Q. Li, W. Kim, H. Jee, K. Fillman, S. Carpenter, M.L. Neidig, A. Baev, M.T. Swihart, P.N. Prasad // *Nano letters*. – 2016. – V. 16. – №. 9. – P. 5451-5455.

[140] Volkov, A.V. Spectroelectrochemistry and Nature of Charge Carriers in Self-Doped Conducting Polymer / A. Volkov, S. Singh, E. Stavrinidou, R. Gabrielsson, J. Franco-Gonzalez, A. Cruce, W. Chen, D. Simon, M. Berggren, I. Zozoulenko // *Advanced Electronic Materials*. – 2017. – V. 3. – №. 8. – P. 1700096.

[141] Tang, C. Doped polymer semiconductors with ultrahigh and ultralow work functions for ohmic contacts / C. Tang, M. Ang, K. Choo, V. Keerthi, J. Tan, M. Syafiqah, T. Kugler, J. Burroughes, R. Png, L. Chua, P. Ho, // *Nature*. – 2016. – V. 539. – №. 7630. – P. 536-540.

[142] Mai, C.K. Side-chain effects on the conductivity, morphology, and thermoelectric properties of self-doped narrow-band-gap conjugated polyelectrolytes / C. Mai, R. Schlitz, G. Su, D. Spitzer, X. Wang, S. Fronk, D. Cahill, M. Chabynec, G. Bazan // *Journal of the American Chemical Society*. – 2014. – V. 136. – №. 39. – P. 13478-13481.

[143] Lim, K.G. Self-doped conducting polymer as a hole-extraction layer in organic–inorganic hybrid perovskite solar cells / K. Lim, S. Ahn, H. Kim, M. Choi, D. Huh, T. Lee // *Advanced Materials Interfaces*. – 2016. – V. 3. – №. 9. – P. 1500678.

[144] Gonçalves, R.. Properties improvement of poly (o-methoxyaniline) based supercapacitors: experimental and theoretical behaviour study of self-doping effect / R. Goncalves, W. Christinelli, A. Trench, A. Cuesta, E. Pereira // *Electrochimica Acta*. – 2017. – V. 228. – P. 57-65.

[145] Liu, Y. Conjugated polymer zwitterions: efficient interlayer materials in organic electronics / Y. Liu, V.V. Duzhko, Z.A. Page, T. Emrick, T.P. Russell, // *Accounts of chemical research*. – 2016. – V. 49. – №. 11. – P. 2478-2488.

[146] Singh, T.B., High-performance ambipolar pentacene organic field-effect transistors on poly (vinyl alcohol) organic gate dielectric / Singh B., Meghdadi F.,

Gunes S., Marjanovic N., Horowitz G., Lang P., Bauer S., Sariciftci N.S. //Adv. Mater. – 2005. – V. 17. – P. 2315.

[147] Chua, L.L. General observation of n-type field-effect behaviour in organic semiconductors / L. Chua, J. Zaumseil, J. Chang, E. C.-W. Ou, P. K.-H. Ho, H. Sirringhaus, and R. H. Friend //Nature. – 2005. – V. 434. – №. 7030. – P. 194-199.

[148] Chikamatsu, M. Solution-processed n-type organic thin-film transistors with high field-effect mobility / M. Chikamatsu, S. Nagamatsu, Y. Yoshida, K. Saito, K. Yase, and K. Kikuchi //Applied Physics Letters. – 2005. – V. 87. – №. 20. – P. 203504.

[149] Kang, I.L. Record high hole mobility in polymer semiconductors via side-chain engineering / I. Kang, H. J. Yun, D. S. Chung, S. K. Kwon, and Y. H. Kim //Journal of the American Chemical Society. – 2013. – V. 135. – №. 40. – P. 14896-14899.

[150] Babel, A. High electron mobility in ladder polymer field-effect transistors / A. Babel, S.A. Jenekhe // Journal of the American Chemical Society. – 2003. – V. 125. – №. 45. – P. 13656-13657.

[151] Jiang, H. Tuning of the degree of charge transfer and the electronic properties in organic binary compounds by crystal engineering: a perspective / H. Jiang, P. Hu, J. Ye, K. K. Zhang, Y. Long, W. Hu, C. Kloc //Journal of Materials Chemistry C. – 2018. – V. 6. – №. 8. – P. 1884-1902.

[152] Ge, F. Bar-coated ultrathin semiconductors from polymer blend for one-step organic field-effect transistors / B. Kang, F. Ge, L. Qiu, and K. Cho //ACS applied materials & interfaces. – 2018. – V. 10. – №. 25. – P. 21510-21517.

[153] 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. – №. 2. – С. 742-745.

[154] Zherebov, A.Y. On the mutual influence of uniaxial pressure and electric field on the electronic instabilities in polydiphenylenephthalide / A.Y. Zherebov A.N. Lachinov //Synthetic metals. – 1991. – V. 44. – №. 1. – P. 99-102.

[155] . Лачинов, А.Н., Жеребов А.Ю., Корнилов В.М. ЖЭТФ. – 1992. – Т. 102. – №1(7). – С. 187.

[156] Корнилов, В.М., Электронностимулированный переход диэлектрик-металл в электроактивных полимерах / В.М. Корнилов, А.Н.Лачинов //Письма в ЖЭТФ. – 1995. – Т. 61. – №. 6. – С. 504.

[157] Корнилов, В.М. Электропроводность в системе металл-полимер-металл: роль граничных условий / В.М. Корнилов, А.Н. Лачинов //Письма в ЖЭТФ. – 1997. – Т. 111. – №. 4. – С. 1513.

[158] Корнилов, В.М. Эмиссионные свойства планарной структуры кремний-полимер-вакуум / В.М. Корнилов, А.Н. Лачинов, Б.А. Логинов, В.А. Беспалов //Журнал технической физики. – 2009. – Т. 79. – №. 5. – С. 116-119.

[159] Коршак В.В., Виноградова С.В., Салазкин С.Н. // ВМС – 1962. –Т.4. – №3. – С. 339.

[160] Коршак В.В., Виноградова С.В., Слонимский Г.Л., Салазкин С.Н., Аскадский А.А. // ВМС – 1966. – Е. 8. – №3. – С. 548.

[161] Салазкин С.Н., Золотухин М.Г., Ковардаков В.А. и др. ВМС, А, – 1987. – Т.29., – С.1431.

[162] Салазкин С.Н. ВМС, В, – 2004. – Т.46. – С. 1244.

[163] Lachinov, A.N. On the high conductivity of nonconjugated polymers / A.N. Lachinov, V.M. Kornilov, T.G. Zagurenko, A.Yu. Zherebov //Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 2006. – V. 102. – №. 4. – P. 640-645.

[164] Юмагузин, Ю.М., Энергетические распределения электронов в системе металл-полимер-вакуум / Ю.М. Юмагузин, В.М. Корнилов, А.Н. Лачинов // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2006. – Т. 130. – №. 2. – С. 303-309.

[165] Лачинов, А.Н. О механизмах термостимулированной деполяризации в полидифениленфтальде / А.Н. Лачинов, В.Х. Ильясов, А.Ф. Пономарев // Химическая физика. – 2009. – Т. 28. – №. 8. – С. 78-83.

[166] Накаряков, А.С. Оценка энергетического распределения ловушечных состояний в полимерных пленках / А.С. Накаряков, А.Н. Лачинов, А.Ф.

Пономарев, Е.Е. Цеплин, В.А. Антипин //Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53. – №. 12. – С. 2397-2402.

[167] Скалдин, О.А., / О.А. Скалдин, А.Ю. Жеребов, В.В. Делев, А.Н. Лачинов, А.Н. Чувывров // Письма в ЖЭТФ -1990.- Т.51.- В.3.- С.141-145.

[168] Корнилов, В.М. Надмолекулярная структура тонких пленок электроактивного полимера / В.М. Корнилов, А.Н. Лачинов, Д.Д. Карамов Ю.В. Кульвеллис //Физика твердого тела. – 2016. – Т. 58. – №. 5. – С. 1030-1035.

[169] Загуренко, Т.Г. Использование системы металл-диэлектрик-металл для изучения структурных переходов в металлах / Т.Г. Загуренко, В.М. Корнилов, А.Н. Лачинов //Журнал технической физики. – 2001. – Т. 71. – №. 8. – С. 27-32.

[170] Набиуллин, И.Р. Оценка параметров потенциального барьера на границе металл/полимер в ходе возврата структуры нанокристаллического никеля / И.Р. Набиуллин, А.Н. Лачинов, Р.Х. Хисамов, Р.Р. Мулюков //Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54. – №. 3. – С. 422-426.

[171] Юсупов, А.Р. Исследование транспорта носителей заряда через границу металл–полимер класса полиарилеифталидов / А.Р. Юсупов, Р.Г. Рахмеев, А.Н. Лачинов, Л.Р. Калимуллина, А.С. Накаряков, А.А.Бунаков //Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55. – №. 7. – С. 1392-1395.

[172] Тамеев, А.Р. Влияние избыточного давления на дрейфовую подвижность носителей заряда в пленках полидифениленфталида / Тамеев, А.Р., Рахмеев, Р.Г., Никитенко, В.Р., Салихов, Р.Б., Бунаков, А.А., Лачинов, А.Н., Ванников А.В. //Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53. – №. 1. – С. 182-186.

[173] Салихов, Р.Б. Свойства транспортного слоя, сформированного на границе раздела двух полимерных пленок / Р.Б. Салихов, А.Н. Лачинов, В.М. Корнилов, Р.Г. Рахмеев // Журнал технической физики. – 2009, – Т.79. – П.4. – С.131-135.

[174] Гадиев, Р.М. Аномально высокая проводимость вдоль интерфейса двух полимерных диэлектриков / Р.М. Гадиев, А.Н. Лачинов, В.М. Корнилов, Р. Б. Салихов, Р.Г. Рахмеев, А.Р. Юсупов //Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2009. – Т. 90. – №. 11. – С. 821-825.

[175] Никитенко, В.Р. Нестационарные процессы переноса и рекомбинации носителей заряда в тонких слоях органических материалов / В.Р. Никитенко // НИЯУ МИФИ, М. – 2011. – 316 с.

[176] Лачинов, А.Н. Влияние границы в бислойной пленке полидифениленфталида на электронный транспорт / А.Н. Лачинов, А.Р. Тамеев, А.Р. Юсупов, А.В. Ванников // Электрохимия. – 2012. – Т. 48. – №. 3. – С. 347.

[177] Rasmusson, J. R. Thin poly (3, 3'-phthalidylidene-4, 4'-biphenylene) films studied by scanning force microscopy / J.R. Rasmusson, T. Kugler, R. Erlandsson, A. Lachinov, W.R. Salaneck // Synthetic metals. – 1996. – V. 76. – №. 1-3. – P. 195-200.

[178] Лачинов, А.Н., Электроника тонких слоев широкозонных полимеров / Лачинов А.Н., Воробьева Н. В. // Успехи физических наук. – 2006. – Т. 176. – №. 12. – С. 1249-1266.

[179] Антонец, И.В. Особенности наноструктуры и удельной проводимости тонких пленок различных металлов / И.В. Антонец, Л.Н. Котов, С.В. Некипелов, Е.А. Голубев // Журнал технической физики. – 2004. – Т. 74. – №. 3. – С. 24-27.

[180] Чураев, Н.В. Поверхностные силы и физикохимия поверхностных явлений / Н.В. Чураев // Успехи химии. – 2004. – Т. 73. – №. 1. – С. 26-38.

[181] Johansson, N. A theoretical study of the chemical structure of the non-conjugated polymer poly (3, 3'-phthalidylidene-4, 4'-biphenylene) / N. Johansson, A.N. Lachinov, S. Stafstrom // Synthetic Metals. – 1994. – V. 67. – №. 1-3. – P. 319-322.

[182] Musa, I. Electrical properties of polymer/Si heterojunctions / I. Musa, W. Eccleston // Thin solid films. – 1999. – V. 343. – P. 469-475.

[183] Ениколопян, Н.С. Аномально низкое электрическое сопротивление тонких пленок диэлектриков / Н.С. Ениколопян, Ю.А. Берлин, С.И. Бешенко В.А. Жорин // Письма в ЖЭТФ. – 1981. – Т. 33. – №. 10. – С. 508-511.

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

[185] Зи, С.М. Физика полупроводниковых приборов. – Рипол Классик, 1973. С. Зи. Физика полупроводниковых приборов. Ч. 1. Мир, М. (1984). 456 с.

[186] Закревский, В.А. Аномально высокая проводимость в тонкой пленке полифталидилиденбифенилена / В.А.Закревский, А.Н.Ионов, А.Н.Лачинов // Письма в ЖТФ. – 1998. – Т. 24. – №. 13.

[187] Wua, C.R., Some chemical and electronic structures of the non-conjugated polymer poly(3,3'-phthalidylidene-4,4'-biphenylene) / Wua C.R., Lachinov A., Johansson N., Stafström S., Kugler T., Rasmusson J., Salaneck W.R.// Synthetic Metals. – 1994. – V. 67. – I. 1–3. , P. 125-128.

[188] Лачинов, А.Н. Модуляция оптического поглощения пленок полидифениленфталита вблизи порога переключения / А.Н. Лачинов, Э.Р. Жданов, Р.Г. Рахмеев, Р.Б. Салихов, В.А. Антипин //Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52. – №. 1. – С. 181-186.

[189] Лачинов, А.Н. Перенос заряда в системе металл–полимер–нанокристаллический металл / Лачинов А.Н., Загуренко Т.Г., Корнилов В.М. //Физика твердого тела. – 2000. – Т. 42. – №. 10. – С. 1882-1888.

[190] Nabiullin, I.R. Effect of a Second-Order Phase Transition on the Electrical Conductivity of Metal/Semiconductor Structures / I.R. Nabiullin, R.M. Gadiev, A.N. Lachinov //Semiconductors. – 2019. – V. 53. – №. 4. – P. 439-441.

[191] Набиуллин, И.Р. Оценка параметров потенциального барьера на границе металл/полимер в ходе возврата структуры нанокристаллического никеля / И.Р. Набиуллин А.Н. Лачинов Р.Х. Хисамов Р.Р. Мулюков //Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54. – №. 3. – С. 422-426.

[192] Mises, R. Mechanic der plastischen Formagerung von Kristalen Z. angew / R. Mises // Math. Und Mech. – 1928. – 8, № 5. – S. 161–185.

[193] Карамов, Д.Д. Влияние толщины субмикронных пленок электроактивных полимеров на токи термостимулированной деполяризации / Д.Д. Карамов, В.Х. Ильясов, А.Н. Лачинов, А.Ф. Галиев, А.А. Лачинов //Физика твердого тела. – 2020. – Т. 62. – №. 8. – С. 1306-1311.

[194] Ohtomo, A. A high-mobility electron gas at the LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> heterointerface / A. Ohtomo, H.Y. Hwang // *Nature*. – 2004. – V. 427. – №. 6973. – P. 423-426.

[195] Bozovic, I. Interface Superconductivity: History, Development and Prospects / J. Pereira, A. Petrovic, C. Panagopoulos, I. Božović // *Physics Express*. – 2011. – T. 1. – №. BNL-97178-2012-JA.

[196] Wang, Y. High-mobility two-dimensional electron gas in SrGeO<sub>3</sub>- and BaSnO<sub>3</sub>-based perovskite oxide heterostructures: an ab initio study / Wang Y., Tang W. Cheng J., Nazir S., Yang K. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2016. – V. 18. – №. 46. – P. 31924-31929.

[197] Yang, K. High-throughput design of two-dimensional electron gas systems based on polar/nonpolar perovskite oxide heterostructures / K. Yang, S. Nazir, M. Behtash, J. Cheng // *Scientific reports*. – 2016. – V. 6. – №. 1. – P. 1-9.

[198] Kirtley, J.R. When TTF met TCNQ / J.R. Kirtley, J. Mannhart // *Nature materials*. – 2008. – V. 7. – №. 7. – P. 520-521.

[199] 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.

[200] Гадиев, Р.М. Влияние толщины нанометровой пленки на свойства двумерного электронного газа вдоль границы двух диэлектриков / Р.М. Гадиев, А.Н. Лачинов, Д.Д. Карамов, Д.А. Киселев, В.М. Корнилов // *ЖЭТФ*. – 2016. – Т. 150. – №. 1. – С. 168.

[201] Gadiev, R.M. The conducting polymer/polymer interface / M. Gadiev, A.N. Lachinov, V.M. Kornilov, R.B. Salikhov, R.G. Rakhmееv, A.R. Yusupov // *Applied Physics Letters*. – 2011. – V. 98. – №. 17. – P. 82.

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

[203] 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 // *Applied Physics Letters*. – 2005. – V. 87. – №. 10. – P. 101905.

[204] 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, K. Müllen, J. P. Rabe, N. Koch // *Physical Review B*. – 2011. – V. 84. – №. 16. – P. 165302.

[205] Hu, Z. Dipole formation at organic/metal interfaces with pre-deposited and post-deposited metal / Z. Hu, Z. Zhong, K. Zhang, Z. Hu, C. Song, F. Huang, J. Peng, J. Wang, Y. Cao // *NPG Asia Materials*. – 2017. – V. 9. – №. 5. – P. e379-e379.

[206] Петросян, С.Г., Контактные явления в двумерном электронном газе / С.Г. Петросян, А.Я Шик // *Физика и техника полупроводников*. – 1989. – Т. 23. – №. 6. – С. 1113-1116.

[207] Baldo, M.A., High-efficiency fluorescent organic light-emitting devices using a phosphorescent sensitizer / M.A. Baldo, M.E. Thompson, S.R. Forrest // *Nature*. – 2000. – V. 403. – №. 6771. – P. 750-753.

[208] 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 B*. – 2000. – V. 62. – №. 16. – P. 10967.

[209] Agranovich, V.M. Excitations in organic solids. – OUP Oxford, 2009. – Т. 142.

[210] Тамеев, А.Р. Влияние избыточного давления на дрейфовую подвижность носителей заряда в пленках полидифениленфталида / А.Р. Тамеев, Р.Г. Рахмеев, В.Р. Никитенко, Р.Б. Салихов, А.А. Бунаков, А.Н. Лачинов, А.В. Ванников // *Физика твердого тела*. – 2011. – Т. 53. – №. 1. – С. 182-186.

[211] Yoon, J.A. Highly efficient blue organic light-emitting diodes using quantum well-like multiple emissive layer structure / J.A. Yoon, Y.H. Kim, N.H. Kim, S.I. Yoo, S.Y. Lee, F.R. Zhu, W.Y. Kimet // *Nanoscale research letters*. – 2014. – V. 9. – №. 1. – P. 1-7.