

На правах рукописи

Галиев Азат Фаатович

Специальность 1.3.8 (01.04.07) – физика конденсированного состояния

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

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Уфа – 2021

Работа выполнена в Институте физики молекул и кристаллов – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ИФМК УФИЦ РАН)

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

**Официальные оппоненты:** **Комолов Алексей Сергеевич**, доктор физико-математических наук, профессор Кафедра электроники твердого тела, Санкт-Петербургский государственный университет

**Бабушкин Алексей Николаевич**, доктор физико-математических наук, профессор, Кафедра электроники твердого тела, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

**Ведущая организация:** ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет»

Защита состоится «01 » октября 2021 года в 00<sup>00</sup> часов

на заседании диссертационного совета Д 212.296.03 при ФГБОУ ВО «ЧелГУ»

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Челябинского государственного университета и на сайте <https://www.csu.ru>

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 г.

Учёный секретарь диссертационного совета,  
доктор физико-математических наук, профессор

Е.А. Беленков

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Наряду с активными исследованиями полупроводниковых и металлоподобных органических материалов, такими как электропроводящие полимеры, вызывают интерес аномальные эффекты переноса заряда в тонких слоях органических диэлектриков. В тонких пленках широкозонных полимеров класса полиариленфталидов наблюдаются явления, связанные с переходом из диэлектрического в высокопроводящее состояние (ВПС). Этот переход инициируется небольшими внешними физическими воздействиями: механическое давление, температура, магнитное и электрические поля и другие. Необычными свойствами обладают и границы раздела полимер/полимер. В структурах с границей раздела полимер/полимер, наблюдается возможность создания транспортного слоя. Проводимость области границы раздела оказалась чувствительной к внешним условиям: внешнее электрическое поле, химические вещества, оптическое излучение.

Несмотря на то, что механизмы проводимости пленок некоторых представителей класса несопряженных полимеров полиариленфталидов в диэлектрическом и предпереходном состояниях изучены достаточно хорошо, состоянию с высокой проводимостью было уделено недостаточно внимания. Понимание механизмов переноса заряда в ВПС позволит построить модель проводимости пленок, учитывая молекулярное строение, микро- и наноструктуру.

Явления, происходящие на границах раздела, также представляют большой интерес так как позволяют создать класс принципиально новых электронных устройств, таких как транзисторы на основе управления двумерным электронным газом, датчики химических веществ, биологические «лаборатории на чипе».

Немаловажным становятся также процессы на границах раздела металл/полимер. Ввиду зависимости электрофизических свойств полимерных пленок от характеристик металла, например, разности работы выхода электронов из металла и сродства к электрону полимера, а в более широком смысле, строения энергетических зон, полимерные пленки можно использовать для диагностики состояния металла.

В связи с этим, **целью работы было:** исследование особенностей переноса заряда в тонких полимерных пленках и границах раздела полимер/полимер, полимер/металл.

**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 полимерных пленок.
4. Исследование возможности практического применения полимерных пленок для диагностики состояния металлических изделий.

**Научная новизна.** Показана взаимосвязь надмолекулярного строения полимерной пленки с молекулярным строением. Впервые измерена температурная зависимость проводимости полимерной пленки в металлоподобном состоянии четырехзондовым методом. Определена взаимосвязь параметров металлических электродов с процессами электронного переключения в полимерных пленках. Измерена проводимость области границы раздела полимер/полимер четырехзондовым методом; рекомбинационное излучение на границе раздела полимер/полимер. Исследована возможность диагностики упругих и неупругих состояний в металлах с помощью полимерных пленок.

**Защищаемые положения.**

1. Субмикронные пленки ПДФ 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 изменение высоты 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 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. В работе [1] автором был проведен анализ ВАХ в рамках инжекционной теории, в работах [2,3,5] автором были изготовлены образцы и проведены основные эксперименты, проведен анализ результатов в рамках инжекционной теории. В работах [4,6], были произведены расчеты электрофизических характеристик. В работах, [7,9-11] были изготов-

лены образцы и проведены АСМ-исследования. В работе [10] был проведен анализ ВАХ и ВЯХ.

**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.

## СОДЕРЖАНИЕ

**В Главе I** представлен литературный обзор, в котором рассмотрены основные современные представления о механизмах транспорта носителей заряда в структурах металл/полимер/металл (полупроводник). Помимо органических материалов с сопряжением  $\pi$ -электронов, рассмотрены некоторые результаты по особенностям аномальной проводимости тонких пленок несопряженных (диэлектрических) полимеров.

### Глава II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

#### 2.1. Объекты исследования

##### 2.1.1. Физико-химические свойства полидифениленфталида

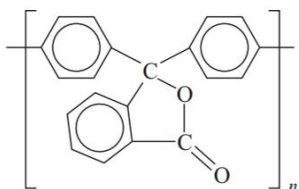


Рис. 1. Структурная формула полидифениленфталида

В качестве объектов исследования были выбраны пленки наиболее изученного полимера из класса полиарилефталидов – полидифениленфталида (ПДФ), структурная формула которого представлена на рис. 1. Дополнительно, в 4-ой главе были рассмотрены полидифениленоксидфталид; полидифениленсульфидфталид, поли-N-фенилдифениленфталимид; политерфениленфталид. В качестве допанта использовали 3,3-дифенил-4,4-дикарбоновую кислоту.

**В § 2.1.1. описаны методы изготовления образцов.** Были использованы многослойные структуры типа металл (полупроводник)/полимер/металл. В качестве металлов использовались Al, Cu, Cr, In, сталь; полупроводников ИТО (прозрачная смесь окислов In и Sn), Si. Сталь (нержавеющая и СТ3) использовалась в виде пластин; Al, Cu, Cr осаждались в виде тонких пленок на поверхность стеклянных или кремниевых пластин методом термодиффузионного напыления в вакууме. Форма электродов задавалась теневыми масками. Индий наносился накатыванием фольги на поверхность полимерной пленки либо в экспериментах с прижимным электродом. Полимерные пленки наносились на поверхность пленок металла, стекла, нержавеющей стали, полированного кремния методом центрифугирования из раствора в циклогексаноне. На рис. 2 представлены схематические изображения трех основных конфигураций экспериментальных образцов.

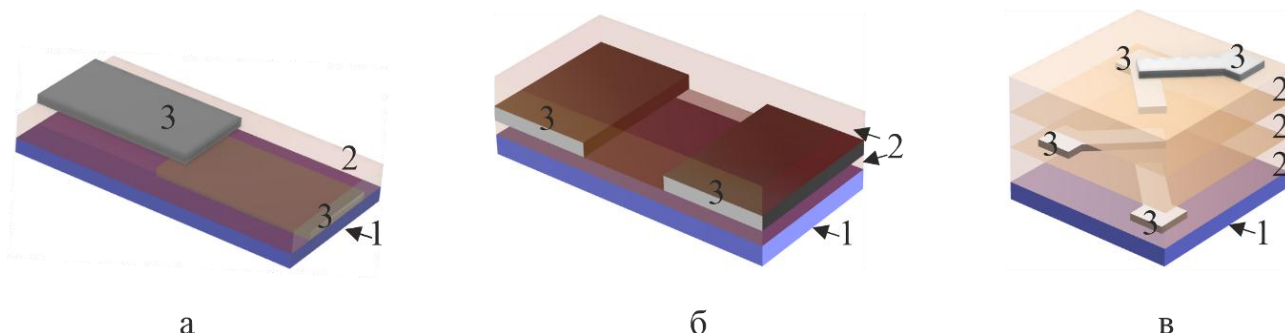


Рис.2. Структура экспериментальных образцов, а – вертикальная структура типа металл/полимер/металл; б – горизонтальная структура с двумя встроенными в границу раздела полимер/полимер электродами, в – вертикальная структура, предназначенная для измерения проводимости по четырех электродному методу. Обозначения на рисунке: 1 – подложка, 2 – полимерная пленка, 3 – электроды.

В разделе 2.2. описаны методы проведения электрофизических измерений. §2.2.1. содержит информацию о технологии измерения вольтамперных характеристик. Измерения проводились в автоматизированном режиме по стандартной схеме, позволяющей проводить измерения в режиме генератора тока. Величина балластного сопротивления составляла 100 кОм, что позволяло ограничивать ток в цепи при переключении полимерной пленки в ВПС. В качестве управляемого источника тока - Instek 6006, вольтметра - Agilent 33401 с известными входными и выходными параметрами, а также приборными погрешностями на всех диапазонах измерений. Диапазон напряжений в разных случаях составлял от 0 до 60 В.

В §2.2.2. описан использованный метод четырехзондового измерения проводимости.

В §2.2.3. описана специфика проведения измерений при деформационных воздействиях на металлы (сталь).

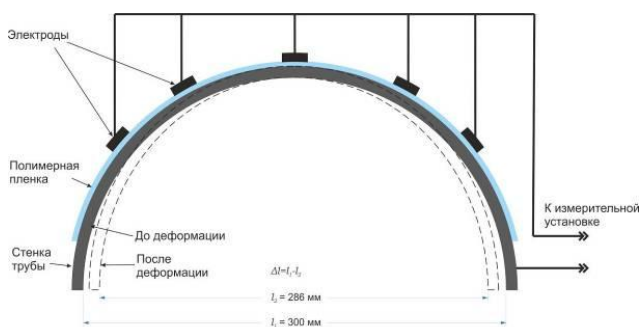


Рис. 3. Общий вид стального сегмента

образца представлял собой сегмент в форме полуцилиндра, вырезанного из газовой трубы (рис. 3). Радиусом 150 мм, шириной 50 мм, толщиной 10 мм. Образец подвергался деформации сжатия путем изменения расстояния между свободными концами сегмента. 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 мм<sup>2</sup>, вторым электродом являлся сам стальной образец. Вид стальных образцов для исследования циклических воздействий представлен на рисунке 4. Размеры металлического образца составляли 200x30x5 мм.

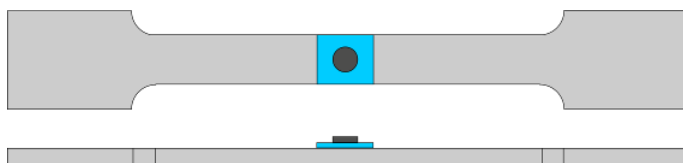


Рис.4. Схематичное изображение стального образца, предназначенного для проведения циклических воздействий

инжектора электронов. На расстоянии 20 мм от образца, был установлен высокочувствительный фотоэлектронный умножитель (ФЭУ) PCU-100. Полярность приложенного напряжения соответствовала инжекции дырок из ИТО, а электронов из Al.

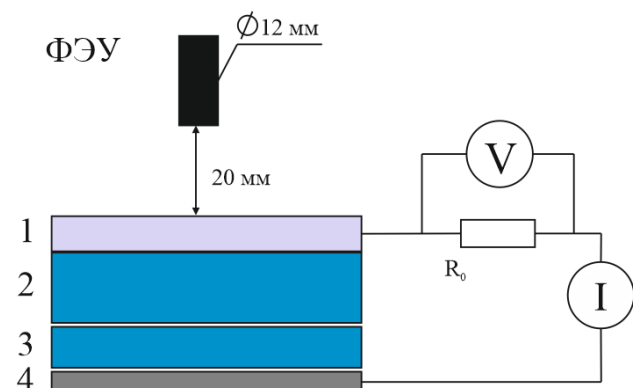


Рис. 5. Структура образцов и схема измерения интенсивности электролюминесценция

тителеверов марки MSCT-AUHV с радиусом кривизны острия 30-60 нм и жесткостью 0.01 Н/м, с помощью микроскопа CMM-2000-15E. Сканирование производилось в контактной моде

В разделе 2.3. описаны методы контроля толщины, качества и морфологии субмикронных полимерных пленок с помощью Атомно-силового микроскопа В §2.3.1. приведено описание методики проведения атомно-силовых исследований для оценки качества и измерения толщины полимерных пленок. Получение изображений поверхности и измерение морфологических характеристик производилось методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с использованием треугольных кантилеверов

Методика исследования интенсивности электролюминесценции описана в §2.2.4. Образец представлял собой структуру ИТО/полимер/Al. ИТО – смесь окислов индия и олова традиционно используется для инжекции дырок и наносится на поверхность стекла (рис.5). Алюминиевый электрод часто используется в качестве

В разделе 2.3. описаны методы контроля толщины, качества и морфологии субмикронных полимерных пленок с помощью Атомно-силового микроскопа

В §2.3.1. приведено описание методики проведения атомно-силовых исследований для оценки качества и измерения толщины полимерных пленок. Получение изображений поверхности и измерение морфологических характеристик производилось методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с использованием треугольных кантилеверов марки MSCT-AUHV с радиусом кривизны острия 30-60 нм и жесткостью 0.01 Н/м, с помощью микроскопа CMM-2000-15E. Сканирование производилось в контактной моде

при прямом и обратном направлении, чтобы исключить влияние геометрических параметров кантилевера.

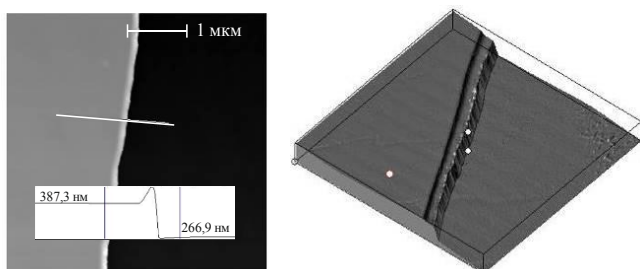


Рис.6. Атомно-силовое изображение и трехмерное представление поверхности образца

В § 2.3.4. рассмотрены результаты АСМ анализа надмолекулярного строения полимерных пленок. Установлено, в зависимости от толщины полимерной пленки в объеме может формироваться либо глобулярная структура (при малых толщинах), либо в виде ассоциатов (рис.7). Переход между структурами происходит в диапазоне при толщинах 100-150 нм. Размер ассоциатов, оцененный разными методами находится в пределах 30 – 100 нм.

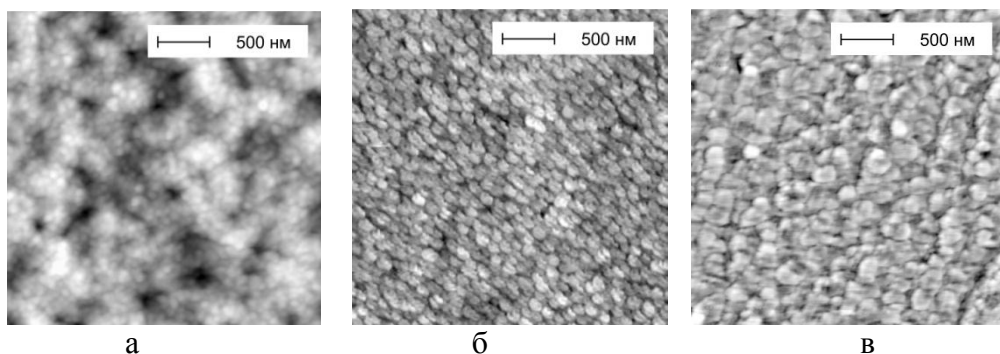


Рис. 7 Изображение надмолекулярной структуры, выявленной, а) методом скола, б) методом травления, в) при формировании в парах растворителя

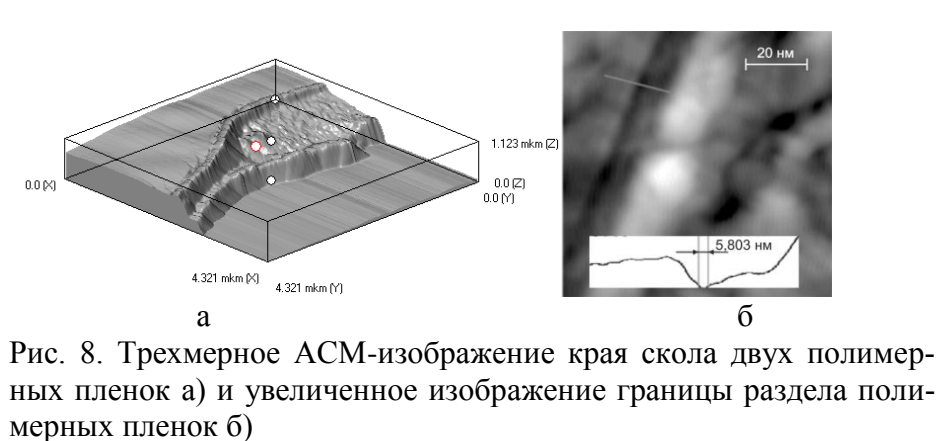


Рис. 8. Трехмерное АСМ-изображение края скола двух полимерных пленок а) и увеличенное изображение границы раздела полимерных пленок б)

измерений.

В Главе 3. представлены результаты комплексных исследований транспорта носителей заряда в структуре металл/полимер/металл, включая явление электронного переключения по давлению, при изменении эффективной работы выхода электрона (ЭРВЭ) одного из контактирующих металлов, геометрических размеров полимерных пленок, приложенного к структуре напряжения и др. Причем ЭРВЭ металлов изменялась двумя способами: дискретно

В §2.3.2. описаны пленкообразующие свойства полимера на подложках из нержавеющей стали, стекла, слюды, и полированного кремния исследованные АСМ методом.

В §2.3.3. представлены результаты исследования пленкообразующих свойств и морфология полимерных пленок на кремниевых пластинах с нативным окислом.

На рисунке 8 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 8 б), можно сделать вывод, что между двумя полимерными пленками наблюдается переходный слой, шириной порядка 6 нм.

В разделе 2.5. обсужден вопрос о погрешностях проведенных

использованием разных металлов с разной ЭРВЭ и непрерывно в результате деформирования одного из металлов. Целью этих исследований явилось выявления закономерностей в поведении параметров носителей заряда и параметров потенциального барьера на границе раздела металл/полимер обусловленных указанными выше факторами и их сочетанием.

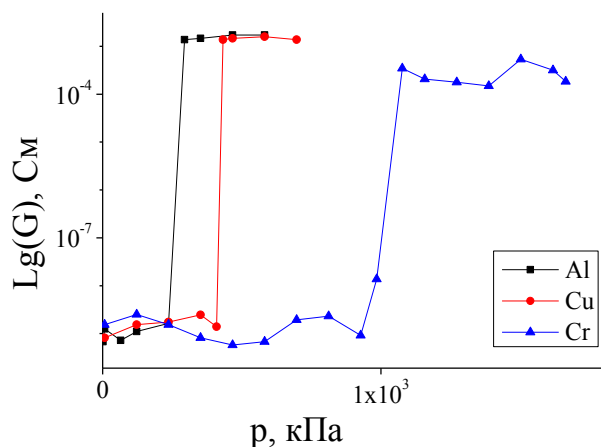


Рис. 9 Зависимость проводимости в структуре металл/ПДФ/In от приложенного одноосного механического давления для образцов с материалами электродов, имеющими разную работу выхода электрона, толщина полимерной пленки ~ 280 нм.

да по инжекционной модели и высоту потенциального барьера используя модель барьера Шоттки. Проведенные оценки показали, что оценка концентрации собственных носителей заряда из-за малости токов имеет высокую погрешность. Влияния давления на этот параметр не обнаружено. Подвижность носителей тока слабо меняется с увеличением давления.

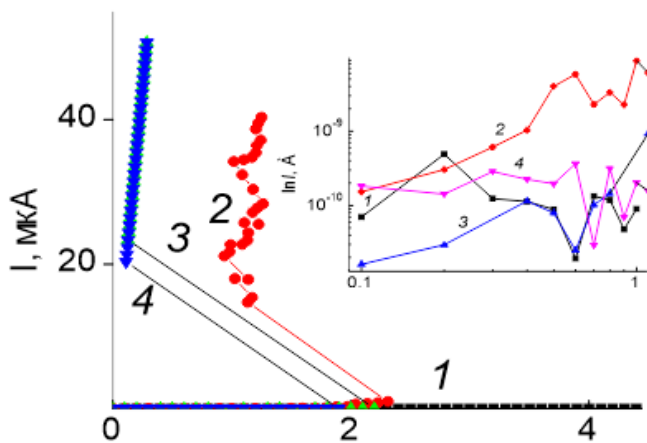


Рис. 10. Вольт-амперные характеристики структуры Al/ПДФ/In в зависимости от давления приложенного к образцу. На вставках показан вид ВАХ в предпереходной области напряжений.

давлением проведено не было. В связи с этим в §3.2. представлены результаты исследования влияния толщины полимерной пленки на характеристики электронного переключения в структуре металл/полимер/металл.

В § 3.1. представлены результаты исследования влияния материала электродов на электронное переключения, вызванное одноосным давлением. В качестве металлов были использованы Al, Cu, Cr с работами выхода электрона. 4.2 эВ, 4.36 эВ и 4.6 эВ соответственно. На рис. 9 представлены соответствующие зависимости. Установлено, что увеличение работы выхода электрона в ряду Al, Cu, Cr приводит к увеличению  $P_{пор}$  в следующей последовательности: 237 кПа; 410 кПа; 985 кПа.

Для оценки характера изменения параметров носителей заряда были проведены измерения ВАХ в зависимости от величины приложенного давления. Полученные нелинейные ВАХ позволили провести оценку параметров носителей заряда по инжекционной модели и высоту потенциального барьера используя модель барьера Шоттки. Наиболее существенно изменяется высота потенциального барьера. Из чего можно сделать вывод, что наиболее существенным фактором является именно изменение высоты потенциального барьера, например, за счет разрушения части поверхностных электронных состояний на границе раздела металл/полимер.

Хорошо известно, что высокая чувствительность проводимости в структуре металл/полимер/металл к малому одноосному давлению наблюдается в ограниченном диапазоне толщин. Было установлено, что предельная толщина коррелирует с глубиной проникновения поверхностного заряда из металла. Однако до сих пор исследование толщинной зависимости параметров электронного переключения, вызванного одноосным

Установлено, что увеличение толщины полимерной пленки приводит к смещению  $P_{\text{пор}}$  в сторону больших значений (рис. 11). Причем, обнаруживается четкое влияние работы выхода электрона металлов. Так для алюминиевого и медного электродов это увеличение

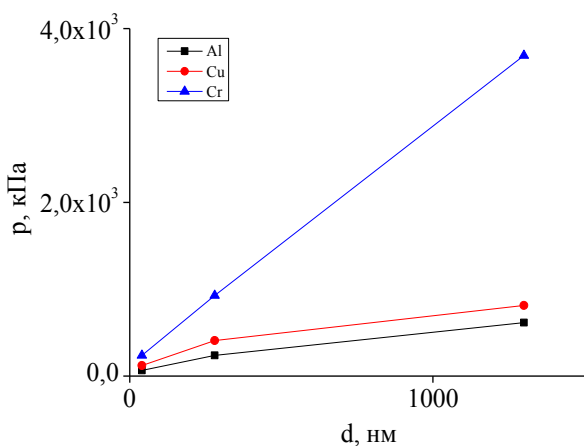


Рис.11 Влияние толщины полимерной пленки на пороговое давление переключения для трех электродов с разными работами выхода.

возможно, одной из причин является то, что четыре электрода необходимо было последовательно разместить внутри полимерной толщиной менее 1 мкм.

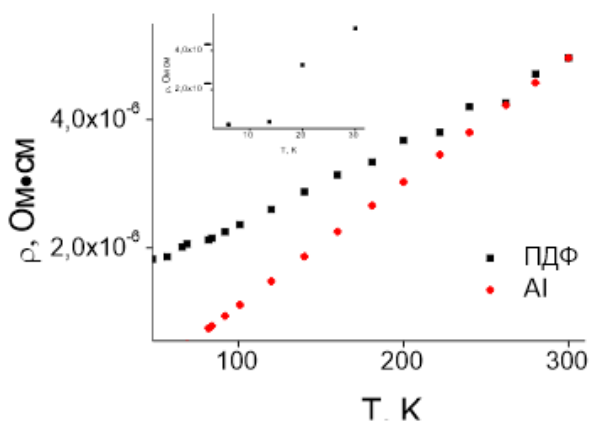


Рис. 12. Зависимость удельного сопротивления полимерной пленки от температуры. Черным цветом обозначены результаты для пленки ПДФ. Для сравнения красным цветом показана соответствующая зависимость для Al.

Увеличение происходит приблизительно в 10 раз, то для образца с хромовым электродом это увеличение происходит более чем на два порядка. Установлено, 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.

Высокопроводящее состояние полимерной пленки, как правило, является следствием электронного переключения, индуцированного каким-либо воздействием. Однако до сих пор не было проведено исследование этого состояния классическим четырехзондовым методом.

В §3.3. представлены результаты исследования температурной зависимости проводимости структуры металл/полимер/металл четырехзондовым методом. На рисунке 12 представлены температурные зависимости проводимости полимерной пленки и для сравнения алюминия.

Установлено, 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. при комнатной температуре значения сопротивлений полимерной пленки и алюминия близки. Однако наклоны температурных зависимостей разные и у алюминия он больше, что заметно сказывается в области низких температур. Анализ температурной зависимости для полимерной пленки показал, что эта зависимость содержит нелинейную компоненту. 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:  $\rho = 1,28 \times 10^{-6} + (1,03 \times 10^{-8})T + (6,44 \times 10^{-12})T^2$ . Наличие нелинейного вклада ранее наблюдалось в допированных проводящих полимерах, имеющих делокализованные валентные  $\pi$ -электроны, например, в полиацетилене (ПА), полифенилене, и др. Объяснение этого факта найдено в солитонной модели сопряженных полимеров. Считается, что ширина солитонной зоны проводимости определяется как  $E_g = 8\alpha u_0$ , где  $\alpha$  - кон-

станта электрон-фононного взаимодействия,  $u_0$  - смещение узлов решетки в бездефектной цепи транс-полиацетилена. Вследствие чего, ПА становится квазиметаллом с электронной проводимостью. Исследование оптических и магнитных свойств ПА и других полимеров указывает на возможность применения такой модели при объяснении электронной проводимости металлического типа. В частности, рост интенсивности поглощения в области 0.7 эВ, связывают с появлением зоны проводимости внутри щели. Ранее в тонких пленках ПДФ методами модуляционной спектроскопии, эмиссионной спектроскопии электронов и других также были обнаружены электронные состояния вблизи середины запрещенной зоны. 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.

Таким образом, четырехзондовым методом установлено, что в тонких субмикронных пленках несопряженного ПДФ, находящихся в высокопроводящем состоянии, температурная зависимость удельного сопротивления в интервале температур 5,6 К – 300 К имеет вид подобный металлам.

На параметры электронного переключения в многослойной гетероструктуре большое влияние оказывает работа выхода, контактирующего с полимерной пленкой металла. Дискретное изменение работы выхода путем подбора различных металлов предполагает возможность постановки обратной задачи. А именно, когда изменение проводимости системы металл/полимер/металл происходит путем перманентного изменения эффективной работы

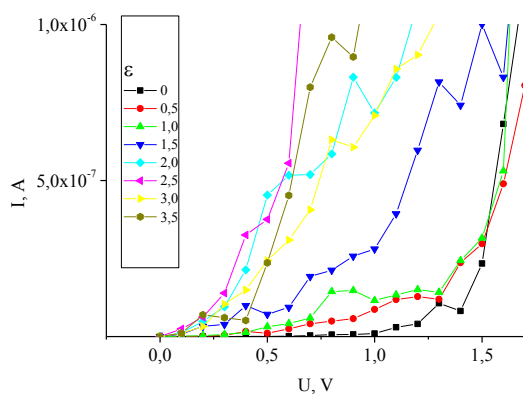


Рис. 13. ВАХ образца Fe/полимер/In при различной величине упругой деформации сегмента стальной трубы. На вставке указаны величины относительной деформации.

деформации приводит к уменьшению высоты потенциального барьера до 25% от исходного значения, увеличению подвижности носителей заряда. Концентрация собственных носителей заряда при этом практически не изменяется. Полученные результаты не противоречат известным закономерностям изменения ЭРВ металлов при пластической деформации. Обращает на себя внимание высокая чувствительность проводимости структуры к малым деформациям, что может быть полезно при разработке практических применений. В § 3.4 представлены результаты исследований в структуре Fe/полимер/In при циклическом изгибе пластины.

выхода одного из металлов. В последующих трех параграфах § 3.4, 3.5, 3.6 представлены результаты исследования влияния деформации металла в структуре М/П/М на транспорт носителей заряда. Деформация металла использовалась как фактор, влияющий на величину эффективной работы выхода металла. В § 3.3 металл подвергался упругой деформации растяжения. Методика эксперимента описана в разделе 2.2.3. На рис. 13 представлены типичные ВАХ структуры Fe/полимер/In. Изменение деформации Fe приводит к сильной трансформации ВАХ. Использование инжекционной модели для оценки параметров носителей заряда и модели Шоттки для оценки высоты потенциального барьера показали, что увеличение упругой

Пластина подвергалась периодическому воздействию вплоть до разрушения. Количество измерительных циклов достигало  $50 \cdot 10^3$ . Были измерены сотни вольт-амперных характеристик, обнаружена взаимосвязь между количеством циклов воздействия и изменениями электронных параметров гетероструктуры высотой потенциального барьера Fe/полимер, подвижностью и концентрацией носителей заряда. Для получения достоверной картины измерения были проведены на нескольких образцах (около 10-ти), вырезанных из стенок газовых труб диаметром 1200 и 1400 мм вдоль направления оси трубы.

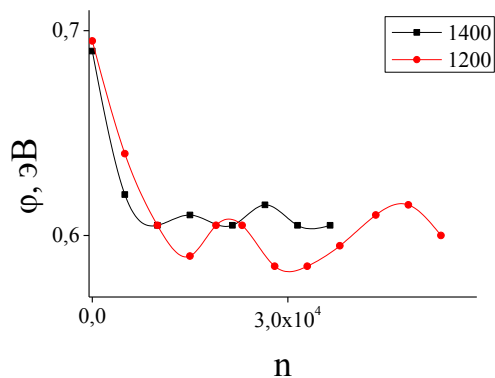


Рис. 14. Изменение потенциального барьера в зависимости от количества циклов деформации. На вставке указаны обозначения образцов, вырезанных из стенок труб разного диаметра.

переходит в стадию локального уменьшения ЭРВ. Очевидно, что данный вывод важно подтвердить результатами объективного контроля структуры металла.

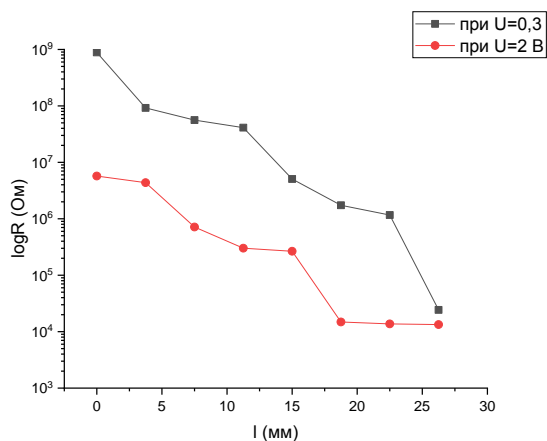


Рис. 15. Зависимость сопротивления Fe/ПДФ/In от расстояния от места разрыва стальной пластины. Напряжения, указанные на вставке, соответствуют линейному участку ВАХ (собственные носители заряда  $U=0,3В$ ) и сверхлинейному (инжектированные носители заряда  $U=2В$ ).

На рис. 14 представлена характерная зависимость высоты потенциального барьера от количества циклов воздействия на металл. Можно выделить две типичные области. При малом количестве циклов изменение потенциального барьера характерно для упругой деформации металла (см. рис.13.). При увеличении количества циклов на графике регистрируется осциллирующее поведение потенциального барьера. Увеличение высоты барьера может быть связано с относительным увеличением ЭРВ металла, что характерно для пластической деформации. Далее наблюдается область насыщения параметра, что связано с процессами релаксации напряжений и возникновению квазиравновесного состояния структуры, которое в последующем вновь переходит в стадию локального уменьшения ЭРВ. Очевидно, что данный вывод важно подтвердить результатами объективного контроля структуры металла.

В §3.5. проведен сравнительный анализ результатов трех независимых экспериментов, выполненных на одних и тех же образцах деформированной стали. Стальные полосы аналогичные использованным в предыдущем параграфе подвергались разрыву. Известно, что в этом случае в образце формируются различные дефекты структуры, концентрация которых уменьшается по мере удаления от места разрыва к месту крепления стального образца в разрывной машине. Объективный контроль осуществлялся методом измерения микротвердости по Виккерсу и путем анализа распределения напряжений по Мизесу. Контроль изменения электронных параметров структуры Fe/ПДФ/In проводилось методом вольт-амперных характеристик. Измерения ВАХ проводили вдоль оси стального образца по точкам, удаляясь от места разрыва к месту крепления с определенным шагом. Проведенные измерения и анализ, полученных данных, показал, что вблизи зоны разрыва потенциальный барьер имеет максимальную величину и потому сопротивление структуры мак-

симально (рис. 15).

По мере удаления от зон разрыва к равновесной зоне металлического образца сопротивление уменьшается и достигает определенного минимального значения. Полученные результаты согласуются с представлениями о взаимосвязи эффективной работы выхода металла и пластической деформации. Известно, что вблизи дефекты структуры могут являться концентраторами неупругой деформации, что приводит к локальному увеличению ЭРВ и соответственно увеличению высоты потенциального барьера на границе раздела металл/полимер и электрического сопротивления.

Таким образом, установлено, что 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 больший 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. Известно, что в этой области толщин происходит переход от глобулярной структуры к структуре, состоящей из агрегатов молекул.

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.

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.

При переходе в ВПС 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 ~ 6К.

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.

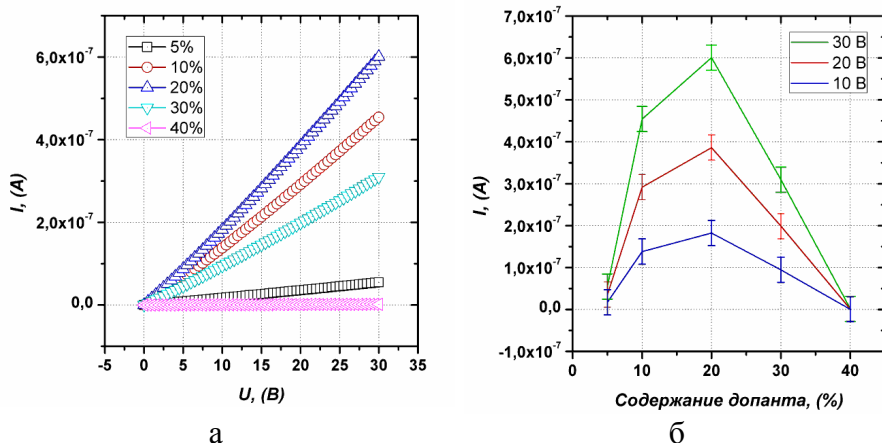


Рис. 16. а) ВАХ структур, содержащих интерфейс полимер/полимер, с различным содержанием добавки в первом слое полимера; б) Зависимость величины тока, протекающего вдоль интерфейса, от концентрации добавки в первом слое, при одинаковых значениях напряжений.

материалов подвижностью носителей заряда. Однако природа этого явления и его влияние на

В Главе 4 рассмотрены электронные свойства границы раздела нового типа полимер/полимер и ее влияние на транспорт носителей в структуре М/П/М, включая рекомбинацию экситонов. Ранее было установлено, что граница раздела двух полимерных диэлектриков (ПДФ) может обладать аномально высокой по сравнению с объемной проводимостью, обусловленной чрезвычайно высокой для органических

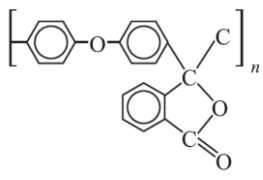
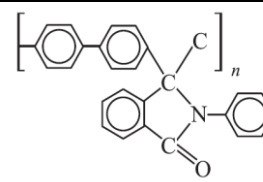
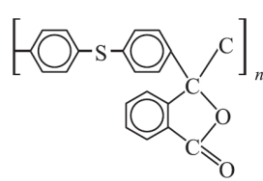
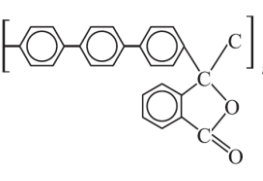
свойства материала, в котором такая граница находится до сих пор остается открытым вопросом. В связи с этим в настоящей главе рассмотрены вопросы влияния поверхностного дипольного упорядочения и электронного строения полимерных молекул на электронные свойства двумерной области вдоль границы раздела. А также влияние границы раздела на транспорт носителей заряда в рассмотренной в главе 3 структуре металл/полимер/металл.

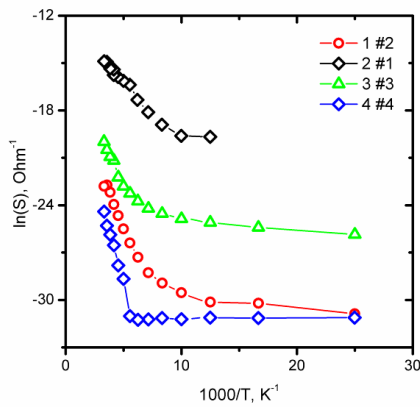
Величина поля поверхностной поляризации определяется соотношением (1):

$$\Delta = 4\pi/\epsilon n P_0 \cos(\varphi), \quad 1$$

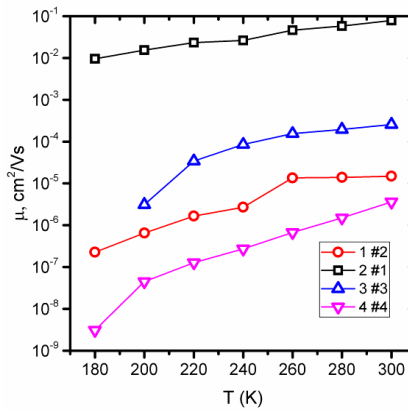
где  $n$  – поверхностная концентрация диполей,  $P_0$  – дипольный момент,  $\varphi$  – угол направления дипольного момента относительно поверхности,  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость полимера. Если допустить, что параметр  $\Delta$  влияет на формирование вдоль границы раздела двух полимерных диэлектриков двумерной области с высокой проводимостью и подвижностью носителей заряда, то этим параметром можно управлять несколькими способами. Например, путем изменения поверхностной плотности дипольного момента. В § 4.1. поверхностная плотность диполей изменялась путем введения в полимерную матрицу (ПДФ) низкомолекулярного органического соединения (ДДК), имеющего сопоставимый с мономерным звеном ПДФ дипольный момент за счет наличия в нем фталидной группировки.

Таблица. 1. Некоторые стереометрические и энергетические параметры полимеров класса ПАФ, полученные методами квантово-химических расчетов ВЗLYP в базе 6-31G(d)

| № | Соединение | Дипольный момент D (Д) | Ширина запрещенной зоны $E_g$ (эВ) | Первый потенциал ионизации $U_{ion}$ , (эВ) | Сродство к электрону, $\chi_{el}$ (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                                   |  |



а



б

Рис. 17. а) Зависимости  $\ln(S) - 1000/T$ , перестроенные на основе данных, представленных на рис. 5 при  $U = 1V$ . б) Температурные зависимости подвижности вдоль границ разделов, сформированных различными парами полиариленфталидов.

Одним из объяснений такого поведения является возникновение дефектов в полимерной пленке при содержании примеси более чем 20%. Тот вывод был подтвержден результатами исследования морфологии полимерных пленок с различной концентрацией ДДК методом атомно-силовой микроскопии. Таким образом увеличение плотности дипольных группировок в полимерной пленке приводит к увеличению проводимости.

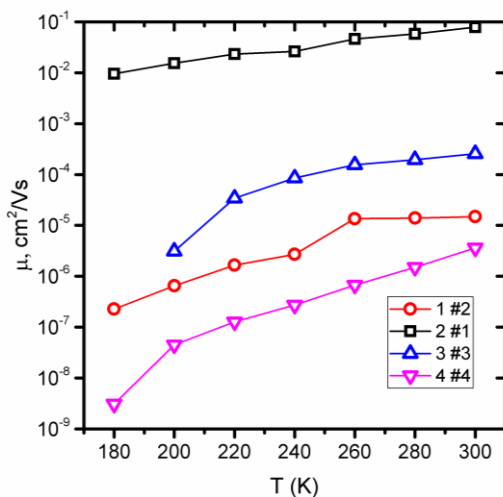


Рис. 18. Температурная зависимость подвижности носителей заряда.

путем изучения скола двуслойной полимерной пленки методами атомно-силовой микроскопии. На рисунке 17 представлены температурные зависимости проводимости вдоль границ раздела полимер/полимер для полимеров разного строения. Установлено, 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.

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. Это позволило оценить параметры носителей (рис. 18) заряда и высоту потенциального барьера на контакте трехмерный металл/двумерная органическая проводящая область.

На рис. 16 представлены ВАХ экспериментальных структур, изготовленных по методике описанной в разделе 2.1.1. Анализ полученных результатов позволил сделать вывод, что повышение концентрации фталидных групп до концентрации  $\sim 20\%$  в полимерной пленке приводит к увеличению проводимости вдоль интерфейса. Однако дальнейшее увеличение концентрации приводит к ухудшению проводимости.

**В §4.2.** рассмотрена более сложная задача - комплексное влияние параметров  $n$ ,  $R_0$  и  $\phi$  (1) на электронные свойства двумерной электронной структуры сформированной вдоль границы раздела полимер/полимер. Было предложено названные параметры изменять путем подбора электронной структуры полимеров. Были использованы четыре полимера, класса полиариленфталидов, параметры которых представлены в таблице 1.

Геометрические параметры переходной области полимер/полимер были определены

Таблица 2. Основные энергетические и стереометрические параметры для расчета величины  $\Delta$  и полученные значения

| № | $\alpha$ , deg | $L_1$ , Å | $L_2$ , Å | $\rho L$ , нм <sup>-1</sup> | $\Delta$ , эВ | $(\mu \pm 18\%)$<br>см <sup>2</sup> /В·с <sup>-1</sup> |
|---|----------------|-----------|-----------|-----------------------------|---------------|--|
| 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          | $0.4 \cdot 10^{-5}$                                    |

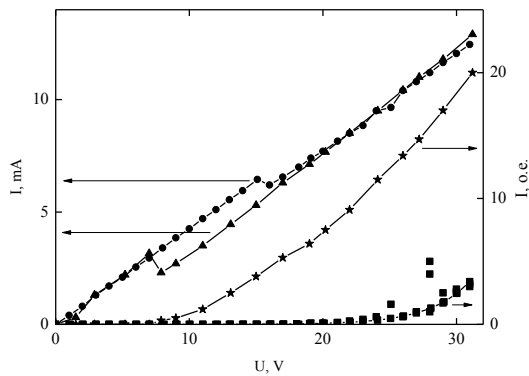


Рис. 19. Вольт-амперные и вольт-яркостные характеристики монослойной пленки и пленки, содержащей границу раздела полимер/полимер.

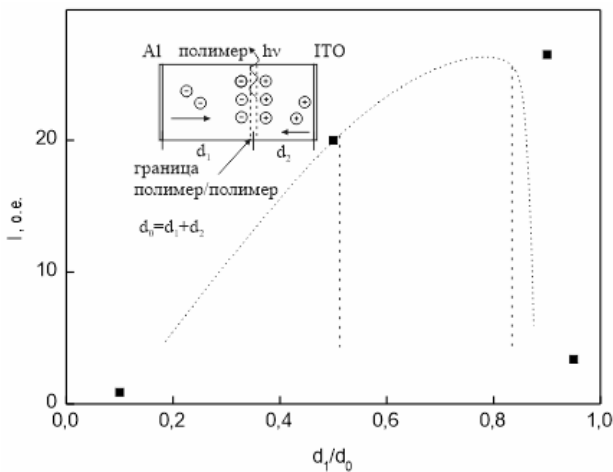


Рис. 20. Зависимость интенсивности ЭЛ от положения границы раздела полимер/полимер.

значительному увеличению эффективности излучательной рекомбинации экситонов в случае бислойной пленки. Было высказано предположение о том, что на границе раздела происходит локализация фронта рекомбинации экситонов за счет накопления вблизи нее дырок, как

Изменение электронных свойств вдоль границы раздела полимер/полимер хорошо коррелирует с параметром  $\Delta$ , оцененным по формуле (4.1) и результатам квантово-химических расчетов (Табл.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 квантовую яму.

**В §4.3.** представлены результаты исследования особенностей транспорта носителей заряда в структуре металл/полимер/полупроводник при наличии в полимерной пленке границы раздела полимер/полимер. Помимо измерения вольт-амперных характеристик был использован высокочувствительный к транспорту и рекомбинации носителей заряда метод электролюминесценции (ЭЛ). Измерялись вольт-яркостные характеристики (ВЯХ). Суть эксперимента заключалась в сравнительном анализе характеристик ЭЛ между образцами с монослойной пленкой и пленкой, содержащей два полимерных слоя. Влияние границы раздела на ЭЛ изучалось путем перемещения этой границы от одного электрода к другому. На рисунке 19 представлены ВАХ полученные на монослойной полимерной пленке и двухслойной. Основное отличие заключается в том, что наличие границы раздела привело к

более подвижных носителей заряда. Перемещение границы раздела от одного электрода к другому позволило установить экстремальный характер зависимости интенсивности излучения от положения границы раздела. Установлено, что положение максимума коррелирует со временем прихода носителей заряда к фронту рекомбинации (рис. 20).

## Основные 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 Пайерлса, характерного для электропроводящих полимеров типа допированного полиацетилена.

2. Установлено, что параметры электронного переключения, индуцированного давлением в структуре металл/полимер/металл зависят от факторов, влияющих на высоту потенциального барьера на границе раздела металл/полимер. Например, таких, как эффективная работа выхода контактирующего металла, приложенное напряжение. 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  $10^2 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}^{-1}$ ). 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. Перемещение границы раздела внутри полимерной пленки 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 ЭЛ в сотни раз.

## СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### Статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК:

1. Yusupov A.R. Effect of polymer structure on the transport properties along the polymer/polymer interface / Yusupov A.R., Gadiev R.M., Lachinov A.N., Kornilov V.M., Kalimullina L.R., Galiev A.F., Kian M., Salazkin S.N. //Synthetic Metals. – 2021. – Т. 274. – С. 116733.
2. Галиев, А.Ф. Влияние материала электрода на электронное переключение в структуре металл/полимер/металл / Галиев А.Ф., Лачинов А.А., Карамов Д.Д., Лачинов А.Н., Юсупов А.Р., Киан М.Ф. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2021. – №. 6. – С. 3-9.
3. Галиев, А.Ф. Влияние деформации металла на свойства потенциального барьера в структуре металл/полимер / Галиев А.Ф., Лачинов А.А., Карамов Д.Д., Лачинов А.Н., Юсупов А.Р., Киан М.Ф. // Известия Уфимского научного центра РАН. – 2021. – № 1. – С. 97-101.
4. Карамов, Д.Д. Допирование несопряженного полимера органическим соединением с двумя устойчивыми энергетическими состояниями / Карамов Д.Д., Лачинов А.Н., Пшеничнюк С.А., Лачинов А.А., Галиев А.Ф., Юсупов А.Р., Салазкин С.Н. // Журнал технической физики. – 2021. – Т. 91. – В. 5. – С. 874-878.
5. Галиев, А.Ф. Температурная зависимость сопротивления тонких пленок полидифениленфталида / Галиев А.Ф., Лачинов А.Н., Корнилов В.М., Гадиев Р.М. // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2020. – Т. 84. – №. 5. – С. 623-625.
6. Карамов, Д.Д. Влияние толщины субмикронных пленок электроактивных полимеров на токи термостимулированной деполяризации / Карамов Д.Д., Ильясов В.Х., Лачинов А.Н., Галиев А.Ф., Лачинов А.А. //Физика твердого тела. – 2020. – Т. 62. – №. 8. – С. 1306-1311.
7. Байбулова, Г.Ш. Квантово-химическое исследование надмолекулярной структуры пленок полимеров класса полиариленфталидов / Байбулова Г.Ш., Лачинов А.Н., Гадиев Р.М., Калимуллина Л.Р., Галиев А.Ф., Юсупов А.Р. // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2020. – Т. 84. – №. 5. – С. 688-690.
8. Лежнев, С.К. Электролюминесценция полимерной пленки, содержащей границу раздела полимер/полимер / Лежнев С.К., А.Р. Юсупов, А.Ф. Галиев, В.М. Корнилов, Р.М. Гадиев, А.Н. Лачинов //Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2019. – Т. 110. – №. 7. – С. 437-442.
9. 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 ЖЭТФ. – 2014. – Т. 100. – В. 4. – С. 276-280.
10. Байбулова, Г.Ш. Квантово-химические исследования надмолекулярной структуры полидифениленфталида / Г.Ш. Байбулова, А.Ф. Галиев, Э.Р. Жданов, В.М. Корнилов, А.Н. Лачинов, Л.Р. Калимуллина // Вестник Омского университета. – 2014. – № 2. – С. 46-49.
11. Ярыжнов, А.М. Локальное переключение в субмикронных полимерных пленках как причина формирования эмиссионных центров / Корнилов В.М., Лачинов А.Н., Галиев А.Ф. // Нанотехника. – 2011. – №. 2. – С. 35-37.

### Статьи в сборниках трудов и тезисов конференций:

12. Галиев, А.Ф. Температурная зависимость сопротивления тонких пленок полидифениленфталида / Галиев А.Ф., Гадиев Р.М., Лачинов А.Н. // Сборник тезисов докладов и сообщений 22–25 мая 2019 года Всероссийская конференция-школа с международным участием Электронные, спиновые и квантовые процессы в молекулярных и кристаллических системах. – 2019. – С. 30.

13. Галиев, А.Ф. К вопросу о структурных неоднородностях переходного слоя металл – полимер / Галиев А.Ф. // Уфа, РИЦ БГУ. –2012. С. 105.
14. Галиев, А.Ф. Сравнительная характеристика пленкообразующих свойств полидифениленфталида на различных подложках / Галиев А.Ф., Корнилов В.М. // Сборник тезисов всероссийской конференции «Фотоника органических и гибридных наноструктур» Черноголовка. – 2011.
15. Галиев, А.Ф. Надмолекулярная организация в тонких пленках полидифениленфталида / Галиев А.Ф., Лачинов А.Н., Корнилов В.М. Жданов Э.Р. // Сборник трудов VI Всероссийской научно-практической конференции «Обратные задачи химии Памяти академика РАН Юрия Борисовича Монакова» г. Бирск. – 2011.
16. Galiev, A. Electronics of wide band gap polymers: the permolecular structure / Galiev A., Kornilov V., Zdanov E., Karimov I., Lachinov A. // Fifth International Meeting on Molecular Electronics 06-10 December, Grenoble, France. – 2010. – P 221.
17. Галиев, А.Ф. Исследование надмолекулярной структуры тонких пленок полидифениленфталида / Галиев А.Ф., Корнилов В.М., Лачинов А.Н. // Структура и динамика молекулярных систем сборник тезисов Уфа ИФМК УНЦ РАН. – 2010. – С. 93.
18. Галиев, А.Ф. Влияние граничных условий на формирование надмолекулярной структуры тонких полимерных пленок / Галиев А.Ф., Корнилов В.М., Таюпов Д.Р. // Приборное и научно-методическое обеспечение исследований и разработок в области микро- и нанозлектроники, тезисы докладов – Уфа РИЦ БашГУ. – 2010. – С. 33.
19. Галиев, А.Ф. К вопросу о надмолекулярной структуре тонких пленок полидифениленфталида / Галиев А.Ф., Кутлугильдин И.К., Гайнуллин С.Д. // Мавлютовские чтения, материалы конференции г. Уфа. – 2010. – Т.5. – С. 175-176.
20. Галиев, А.Ф. Изучение электрофизических свойств полидифениленфталида методом высокочастотных вольтфарадных характеристик / Галиев А.Ф. // Инновационный потенциал молодежной науки, Уфа. – 2008. – Т.1. – С. 23-26.