

УДК 537.9

DOI: 10.31040/2222-8349-2023-0-2-28-33

**ПОДВИЖНОСТЬ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА ВДОЛЬ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА  
ПОЛИМЕР/ПОЛИМЕР**

© А.Н. Лачинов, Х.И. Давлетгареев, А.Р. Яхин, А.Р. Юсупов, Д.Д. Карамов, А.Ф. Галиев

Органические тонкопленочные транзисторы находят все более широкое применение в различных электронных устройствах, успешно заменяя транзисторы на кремнии и других традиционных полупроводниках. Преимущества таких электронных устройств особенно заметны при разработке гибких электронных устройств. Однако одной из трудно разрешимых задач органических устройств является малая подвижность носителей заряда, часто не превышающая  $10^{-3}$  см<sup>2</sup>/(В·с). Очевидно, что это значительно ограничивает сферу их применения. В настоящей работе предлагается новый подход к формированию транспортного слоя в органическом полевом транзисторе. Этот подход базируется на использовании аномальных транспортных свойств, возникающих вдоль границы раздела двух диэлектриков. Вдоль такой границы может возникнуть слой квазидвумерного электронного газа с аномально большими значениями проводимости и подвижности носителей заряда. В связи с этим в данной работе были исследованы полимерные гетероструктуры, представляющие собой полевой транзистор с транспортным слоем, сформированным на границе раздела двух пленок несопряженного (диэлектрического) полимера – полидифениленфталата. В работе описана технология создания многоэлектродного устройства. Полимерные пленки изготавливались методом центрифугирования из растворов полимера в циклогексаноне. Металлические электроды были изготовлены методом термического осаждения в вакууме. Проведены измерения электрофизических характеристик органического полевого транзистора. Установлено, что основным носителем заряда вдоль границы раздела являются электроны. Оценки подвижностей носителей заряда осуществляли, используя две различные методики. При нулевом потенциале на затворе использовали инжекционную модель токов, ограниченных объемным зарядом. При наличии потенциала на затворе оценка подвижности была сделана в рамках модели полевого эффекта. Сравнение полученных оценок показало удовлетворительное согласие величин подвижности. Из этого факта был сделан вывод о возможности использования инжекционной модели для оценки подвижности носителей заряда вдоль границы раздела полимер/полимер.

Ключевые слова: органический полевой транзистор, граница раздела, тонкие пленки, подвижность носителей заряда.

**Введение.** Известно, что вдоль границы раздела двух полярных диэлектриков может быть сформирована квазидвумерная область с аномальными электронными свойствами [1]. Такая граница характеризуется высокой проводимостью, высокой подвижностью носителей

заряда и описывается в рамках модели квазидвумерного электронного газа [2]. Позднее было установлено, что подобное электронное квазидвумерное состояние можно реализовать не только вдоль границ раздела перовскитов, но и органических диэлектрических кристаллов

ЛАЧИНОВ Алексей Николаевич – д.ф.-м.н., Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, e-mail: Lachinov\_a@mail.ru

ДАВЛЕТГАРЕЕВ Халим Ильясович, Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, e-mail: xalimidavlik@gmail.com

ЯХИН Артур Римович, Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, e-mail: Archy.riv.845@gmail.com

ЮСУПОВ Азат Равилевич – к.ф.-м.н., Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, e-mail: Azat.yusupov@bk.ru

КАРАМОВ Данфис Данисович – к.ф.-м.н., Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, e-mail: karamov\_danfis@bk.ru

ГАЛИЕВ Азат Фаатович – к.ф.-м.н., Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, e-mail: azat-red@yandex.ru

(тетрацианохинодиметана и тетрагидрофульвалена) [3], а также двух аморфных полимерных пленок [4]. Поиск новых пар соединений, обладающих свойством формировать квазидвумерный электронный газ вдоль границы раздела, продолжается, так как перспективы применения таких материалов очень широки от спинтроники и сверхпроводимости до транзисторов и различных сенсорных устройств [5]. Фактически речь идет о новом способе получения квазидвумерной электронной структуры.

Работы по применению диэлектрических полимерных материалов показали их высокую перспективность прежде всего с точки зрения простоты технологии, используемой для создания новой квазидвумерной структуры. Этот аспект важен при разработке устройств массового производства. Однако простота метода (метод центрифугирования полимерных пленок) затрудняет интерпретацию получаемых электронных свойств, так как не предполагает контроля границы раздела полимер/полимер *in-situ* в процессе нанесения пленок. В частности, существует проблема интерпретации электронных параметров переноса заряда. В большинстве публикаций оценка проводимости проводилась в рамках инжекционной модели, которая ограничена контактной областью металл/полимер. В то время как аномальные свойства должны возникать в пространстве между электродами.

В связи с этим целью настоящей работы явилось сравнительное изучение электронных свойств при протекании заряда вдоль границы раздела полимер/полимер, измеренные при инжекции носителей заряда в двумерную область и при транспорте носителей заряда вдоль границы раздела (полевой эффект).

**Объекты и методы измерения.** В качестве полимера был использован полидифениленфталид (ПДФ). Структурная формула полимера представлена на рис. 1, а. Это термо и хемостойкий полимер, хорошо растворимый в органических растворителях, обладающий хорошими пленкообразующими свойствами вплоть до толщин порядка 2 нм [6]. Ранее было экспериментально показано, что вдоль границ раздела пленок ПДФ может быть сформирован слой с квазидвумерным электронным газом [7].

Экспериментальный образец создавался путем последовательного нанесения методом центрифугирования из раствора в циклогексаноне полимерных пленок рис. 1, б. Между полимерными слоями встраивались медные электроды на расстоянии 25–30 мкм друг от друга. Металлические электроды изготавливались методом термодиффузионного осаждения пленок в вакууме. Контроль толщины и качества полимерных и металлических слоев проводились методом атомно-силовой микроскопии. Для проведения измерений полевого эффекта дополнительно на стеклянной подложке формировался третий электрод – затвор.

На рис. 1, б представлен вид экспериментального образца и блок-схема проведения электрофизических измерений.

Для получения информации о воспроизводимости, полученных результатов и их статистической обработки были использованы 7 однотипных образцов.

Контроль электрофизических свойств полученных структур проводился путем измерения вольт-амперных характеристик с помощью автоматизированной установки на базе источника-измерителя Keysight B2902A.

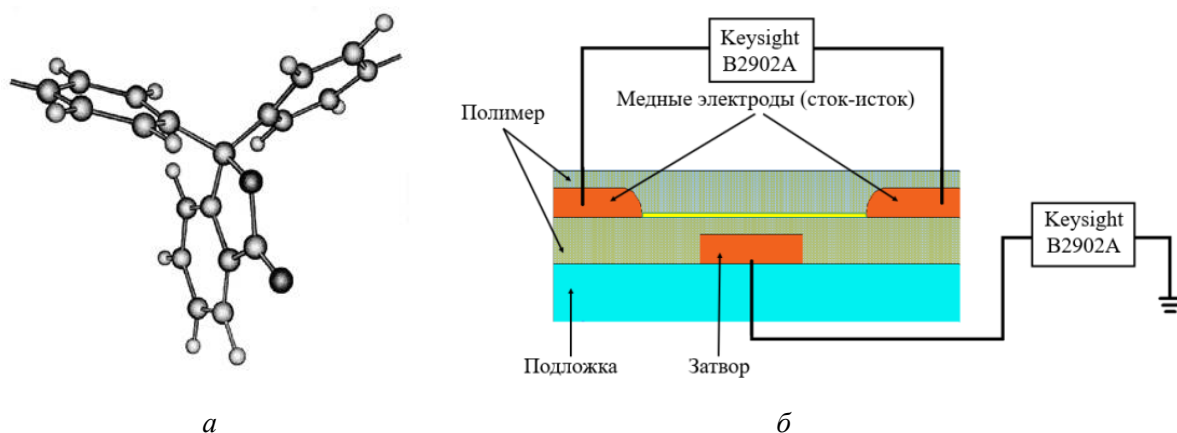


Рис. 1: а – структурная формула полидифениленфталид; б – схема проведения измерений

**Результаты измерений.** На рис. 2 представлены вольт-амперные характеристики семи экспериментальных образцов, измеренные вдоль границы раздела полимер/полимер. Наблюдается отличие между ВАХ разных образцов. Оно выражается в разном наклоне кривых. Различие объясняется тем, что в условиях изготовления тонких пленок методом центрифугирования сложно добиться воспроизведения характеристик поверхности пленок на атомарном уровне. Кроме того, нанесение металлических электродов путем осаждения металла через теневые маски также не позволяет сохранять атомарно идентичную геометрию контактов и расстояние между ними.

Хорошо видно, что ВАХ являются нелинейными. При анализе полученных результатов в логарифмических координатах можно выделить два диапазона напряжений, в которых поведение ВАХ существенно отличается.

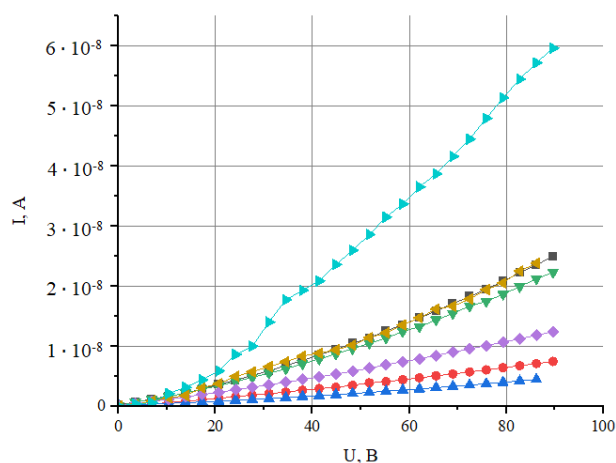


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики, измеренные вдоль границы раздела полимер/полимер на семи однотипных образцах

При малых напряжениях зависимость тока от приложенного напряжения линейная, то есть подчиняется закону Ома. При больших напряжениях зависимость описывается степенным законом с показателем степени близким к 2. Подобные зависимости часто относят к категории инжекционных токов, ограниченных объемным зарядом.

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

$$J = en_0\mu \frac{U_n}{L}, \quad (1)$$

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 (2.1):

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

где  $\varepsilon$  и  $\varepsilon_0$  – диэлектрические проницаемости полимера и вакуума соответственно. Из (1) и (2), приравняв правые стороны уравнений при  $U=U_n$ , можно получить выражение для концентрации собственных носителей заряда:

$$n_0 = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 U_n}{eL^2} \quad (3)$$

и подвижности носителей заряда:

$$\mu = \frac{JL^3}{\varepsilon\varepsilon_0 U_n^2}. \quad (4)$$

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

$$\phi_{b0} = \frac{kT}{q_n} \ln \left( \frac{AA^*T^2}{I_s} \right), \quad (5)$$

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.

По формулам (3)–(5) были проведены оценки концентрации и подвижность носителей заряда, а также высота потенциальных барьеров, представлены в таблице.

Полученные значения концентрации носителей заряда являются типичными для полимерных материалов с большой шириной запрещенной зоны. Для семи образцов концентрации носителей заряда изменяются в интервале от  $0.18 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$  до  $2.88 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ . Это означает, что при отсутствии инжекции концентрация носителей заряда в области границы раздела полимер/полимер очень мала. Что соответствует изначально диэлектрической природе органического материала. В то же время обращает на себя внимание аномально большая для диэлек-

трических материалов подвижность носителей заряда. Этот параметр изменяется от образца к образцу в интервале от 0.8 до 9.9 см<sup>2</sup>/В·с. Для диэлектрического материала это аномально большие значения. В то же время для квазидвумерных электронных структур, сформированных вдоль границы раздела двух полимерных диэлектриков, это ожидаемые значения [8]. Объясняются такие значения формированием вдоль границ раздела квазидвумерного электронного газа [9].

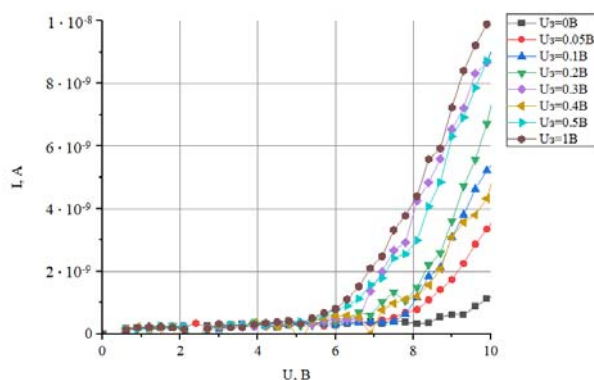


Рис. 3. Типичные выходные характеристики полевого транзистора, содержащего границу раздела полимер/полимер в качестве транспортного слоя. На вставке показаны обозначения кривых и величины потенциалов на затворе

Однако оценка подвижности, проведенная по инжекционной модели, с одной стороны может дать только нижнюю границу по подвижности. С другой, инжекция – это перенос носителей заряда через границу раздела. В данном случае это граница металл/полимер [10]. Потому полученное значение подвижности не может объективно характеризовать транспорт носителей заряда вдоль всей границы раздела за пре-

делами контактных областей. В связи с этим, были проведены измерения полевого эффекта с целью оценки подвижности носителей заряда вдоль границы раздела полимер/полимер.

На рис. 3 представлены зависимости величины тока, протекающего вдоль границы раздела полимер/полимер от приложенного напряжения в экспериментальной конфигурации полевого транзистора при разной величине потенциала на третьем электроде-затворе (рис. 1, б).

Это типичные для полевого эффекта зависимости, которые свидетельствуют о том, что основным носителем заряда в двумерной области, разделяющей полимерные пленки, являются электроны. В связи с этим надо отметить, что смена полярности на затворе приводит к уменьшению тока. Проведенные оценки подвижности носителей заряда дали следующее значение  $\mu_U \sim 1.7 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ .

**Заключение.** Сравнение полученного значения подвижности носителей заряда вдоль границы раздела с представленными значениями в табл. показывают удовлетворительное соответствие. Можно сделать заключение, что при исследовании контакта металл/двумерная область можно использовать инжекционную модель токов, ограниченных пространственным зарядом для оценки таких параметров носителей заряда, как подвижность. Однако необходимо помнить, что, согласно инжекционной модели, оценка подвижности дает ее минимальное значение, возможное в данной экспериментальной конфигурации. Это связано с тем, что указанная оценка производится при минимальном напряжении, соответствующем возникающему равенству концентраций собственных и инжектированных носителей заряда.

Т а б л и ц а

Результаты расчетов электро-физических параметров образцов

№ образца	1	2	3	4	5	6	7
$U_n, \text{В}$	35	44.84	55.14	41.38	49.63	3.44	7.56
$I, \text{нА}$	6.74	3.16	2.49	7.82	5.82	0.23	0.56
$I_S, \text{нА}$	4.22	1.34	0.86	2.82	1.95	3.05	6.93
$n_0, \text{см}^{-3}, 10^{12}$	1.83	2.34	2.88	2.16	2.59	0.18	0.39
$\mu, \frac{\text{см}^2}{\text{В} \cdot \text{с}}$	5.6	1.6	0.8	4.6	2.4	19.5	9.9
$\phi_{b0}, \text{В}$	0.55	0.58	0.59	0.56	0.57	0.59	0.56

Литература

1. Pereiro J., Petrovic A., Panagopoulos C., & Božović I. Interface superconductivity: History, development and prospects // arXiv preprint arXiv:1111.4194. 2011.
2. Ohtomo A., & Hwang H.Y. A high-mobility electron gas at the LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> heterointerface // Nature. 2004. V. 427(6973). P. 423–426.
3. Alves H., Molinari A.S., Xie H., & Morpurgo A.F. Metallic conduction at organic charge-transfer interfaces // Nature materials. 2008. V. 7(7). P. 574–580.
4. Gadiev R.M., Lachinov A.N., Kornilov V.M., Salikhov R.B., Rakhmееv R.G., & Yusupov A.R. Anomalously high conductivity along the inter-face of two dielectric polymers // JETP letters. 2010. V. 90(11). P. 726–730.
5. Barthelemy A., Bergeal N., Bibes M., and others. Quasi-two-dimensional electron gas at the oxide interfaces for topological quantum physics // EPL 2021. V. 133. № 1. P. 17001.
6. Rafikov S.R., Tolstikov G.A., Salazkin S.N., and Zolotukhin M.G. Polyheteroarylenes for the manufacture of heat-resistant materials and the method for their production. 734989 USSR // Bul. Invention. 1981. № 20. P. 259.
7. Лачинов А.Н., Корнилов В.М. Электронные свойства интерфейсных полимерных структур: монография. Воронеж: Изд-во АртПринт, 2021. 349 с.
8. Галиев А.Ф., Юсупов А.Р., Лачинов А.Н. Границы раздела и транспорт носителей заряда в полимерных структурах: монография. Воронеж: АртПринт, 2021. 121 с.
9. Yusupov A.R., Gadiev R.M., Lachinov A.N., Kornilov V.M., Kalimullina L.R., Galiev A.F., Kian M., Salazkin S.N. Effect of polymer structure on the transport properties along the polymer/polymer interface // Synthetic Metals. 2021. V. 274. P. 116733.
10. Гадиев Р.М., Лачинов А.Н., Галиев А.Ф., Калимуллина Л.Р., Набиуллин И.Р. Влияние дипольного упорядочения на электрофизические свойства границы раздела двух органических диэлектриков // Письма в ЖЭТФ. 2014. Т. 100. С. 276–280.

References

1. Pereiro J., Petrovic A., Panagopoulos C., & Božović I. Interface superconductivity: History, development and prospects // arXiv preprint arXiv:1111.4194. 2011
2. Ohtomo A., & Hwang H.Y. A high-mobility electron gas at the LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> heterointerface // Nature, 2004, vol. 427(6973), pp. 423-426.
3. Alves H., Molinari, A.S., Xie H., & Morpurgo A.F. Metallic conduction at organic charge-transfer interfaces // Nature materials, 2008, vol. 7(7), pp. 574-580.
4. Gadiev R.M., Lachinov A.N., Kornilov V.M., Salikhov R.B., Rakhmееv R.G., & Yusupov A.R. Abnormally high conductivity along the interface of two dielectric polymers // JETP letters, 2010, vol. 90(11), pp. 726-730.
5. Barthelemy A., Bergeal N., Bibes M., and others. Quasi-two-dimensional electron gas at the oxide interfaces for topological quantum physics // EPL, 2021, vol. 133, no. 1, 17001 p.
6. Rafikov S.R., Tolstikov G.A., Salazkin S.N., and Zolotukhin M.G. Polyheteroarylenes for the manufacture of heat-resistant materials and the method for their production. 734989 USSR // Bul. Invention, 1981, no. 20, 259 p.
7. Lachinov A.N., Kornilov V.M. Electronic properties of interface polymer structures: monograph. Voronezh: ArtPrint Publishing House, 2021. 349 p.
8. Galiev A.F., Yusupov A.R., Lachinov A.N. Interfaces and transport of charge carriers in polymer structures: monograph. Voronezh: ArtPrint, 2021. 121 p.
9. Yusupov A.R., Gadiev R.M., Lachinov A.N., Kornilov V.M., Kalimullina L.R., Galiev A.F., Kian M., Salazkin S.N. Effect of polymer structure on the transport properties along the polymer/polymer interface // Synthetic Metals, 2021, vol. 274, 116733 p.
10. Gadiev R.M., Lachinov A.N., Galiev A.F., Kalimullina L.R., Nabiullin I.R. Influence of dipole ordering on electrophysical properties of the interface between two organic dielectrics // JETP Letters, 2014, vol. 100, pp. 251-255.

CHARGE MOBILITY ALONG THE POLYMER/POLYMER INTERFACE

© A.N. Lachinov<sup>1,2</sup>, H.I. Davletgareev<sup>1</sup>, A.R. Yakhin<sup>1</sup>, A.R. Yusupov<sup>1</sup>, D.D. Karamov<sup>2</sup>, A.F. Galiev<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Akmullah Bashkir State Pedagogical University  
3a, ulitsa Oktyabrskoy Revolutsii, 450008, Ufa, Russian Federation

<sup>2</sup> Institute of Molecule and Crystal Physics – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre  
of the Russian Academy of Sciences,  
151, prospekt Oktyabrya, 450075, Ufa, Russian Federation

Organic thin-film transistors are increasingly being used in various electronic devices, successfully replacing transistors on silicon and other traditional semiconductors. The advantages of such electronic devices are particularly noticeable in the development of flexible electronic devices. However, one of the intractable problems of organic devices is the low mobility of charge carriers, often not exceeding  $10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/Vs. Obviously, this significantly limits the scope of their application. In this paper, a new approach to the formation of a transport layer in an organic field-effect transistor is proposed. This approach is based on the use of anomalous transport properties occurring along the interface of two dielectrics. Along such a boundary, a layer of quasi-two-dimensional electron gas with abnormally large values of conductivity and mobility of charge carriers can occur. In this regard, polymer heterostructures representing a field-effect transistor with a transport layer made in the form of an interface between two films of an unconjugated (dielectric) polymer, polydiphenylene phthalide, were investigated in this work. Along such a boundary, a layer of quasi-two-dimensional electron gas with abnormally large values of conductivity and mobility of charge carriers can occur. In this regard, polymer heterostructures representing a field-effect transistor with a transport layer made in the form of an interface between two films of an unconjugated (dielectric) polymer, polydiphenylene phthalide, were investigated in this work. The paper describes the technology of creating a multielectrode device. Polymer films were made by centrifugation from a polymer solution in cyclohexanone. The metal electrodes were manufactured by thermal deposition in vacuum. Measurements of the electrophysical characteristics of an organic field-effect transistor have been carried out. It is established that the main charge carrier along the interface are electrons. Estimates of the mobility of charge carriers were carried out using two different techniques. At zero potential at the gate, an injection model of currents limited by a volumetric charge was used. In the presence of a potential on the gate, the mobility assessment was made within the framework of the field effect model. Comparison of the obtained estimates showed satisfactory agreement of the mobility values. From this fact, it was concluded that it is possible to use an injection model to estimate the mobility of charge carriers when they move along the polymer/polymer interface.

Keywords: organic field-effect transistor, interface, quasi-two-dimensional electron gas, thin films, mobility of charge carriers.