

Транспорт заряда через границу металл—полимерная пленка

© Ю.М. Юмагузин, Т.Р. Салихов, Р.У. Шаяхметов, Р.Б. Салихов

Башкирский государственный университет,
Уфа, Россия

E-mail: yum-yulaj@yandex.ru

(Поступила Редакцию 16 февраля 2016 г.)

Методом термического вакуумного напыления из эффузионной ячейки Кнудсена получены тонкие пленки полианилина. Исследованы проводящие свойства пленок в зависимости от условий напыления. Экспериментально показано усиление эмиссионной способности вольфрамового острия, покрытого пленкой полианилина наноразмерной толщины, предложена модель обнаруженного эффекта. Полученные вольтамперные характеристики Фаулера—Нордгейма использованы для оценки изменения работы выхода электронов при напылении на поверхность острия тонкой пленки. По анализу энергетических распределений в работе определена эффективная температура электронов, эмитированных с пленки полианилина, проанализированы особенности переноса заряда в системе металл—полианилин—вакуум и построена модель энергетических зон контакта металл—полимерная пленка.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 14-02-97008).

1. Введение

В последнее время интенсивно исследуются электрофизические свойства высокомолекулярных полисопряженных соединений — электроактивных полимеров. Показано, что представители этого класса — полианилины (PANI), точнее тонкопленочные структуры на их основе, перспективны для создания различных наноэлектронных устройств в виде светодиодных источников, солнечных элементов и полевых транзисторов [1]. Для обеспечения оптимальной работы электронных устройств актуальны разработки специальных технологий нанесения полимерных слоев с контролируемой толщиной и заданной морфологией на различные типы подложек. Эта задача сложна, поскольку PANI, как и другие электропроводящие полимеры, относится к категории перерабатываемых материалов. Полимер не плавится и практически нерастворим, поэтому традиционные технологии нанесения слоев из расплава или раствора для него неприменимы. В настоящей работе проведены измерения электропроводности тонких пленок PANI, полученных вакуумным способом, и изучены эмиссионные свойства этих пленок, нанесенных на поверхность катодов из вольфрама. При исследовании эмиссионных свойств особое внимание уделено результатам полевой электронной спектроскопии. Среди множества экспериментальных методов, используемых для исследования электронных свойств твердых тел, полевая электронная спектроскопия — метод, отличающийся высокой информативностью и чувствительностью.

Эти качества обусловлены самим явлением полевой эмиссии электронов — сохранением состояния электронов после туннелирования из твердого тела через барьер в вакуум. По виду и положению энергетического распределения электронов можно определить величину

падения напряжения в приповерхностном слое и температуру разогрева электронов при переносе в этом слое. Эти данные, совмещенные с соответствующей вольтамперной характеристикой, являются очень ценными для установления особенностей транспорта заряда в объеме полимерной пленки и через границу полимер—металл.

2. Экспериментальная часть

Нами была отработана методика получения тонких пленок полианилина термическим вакуумным напылением из эффузионной ячейки Кнудсена. Длина цилиндрической ячейки из кварцевого стекла составляла 25 mm, внутренний диаметр — 4 mm, рабочая температура варьировалась в интервале 200–350°C. Морфология поверхности и толщина осаждаемых пленок контролировались на основе анализа АСМ изображений, полученных с помощью сканирующего нанотвердомера „Наноскан 3D“. Толщина исследованных пленок варьировалась и принимала значения в диапазоне 30–300 nm. Все полученные пленки были однородными по толщине и имели удельную проводимость порядка 1.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Для увеличения проводимости полианилиновых слоев подбирался температурный режим напыления из ячейки Кнудсена. Оптимальным оказался температурный диапазон 200–300°C. Кроме того, осуществлялось протонирование свежеприготовленных пленок в парах раствора соляной кислоты [2]. В результате достигалась удельная электропроводность пленок PANI порядка 1.0 mS/cm и выше.

Исследование эмиссионных свойств проводилось на основании методики, приведенной в работе [3]. Энергетическое распределение эмитированных электронов по полной энергии определялось с помощью дисперсионного анализатора энергий в условиях сверхвысокого вакуума.

3. Результаты и их обсуждение

В настоящей работе проведено изучение полевой эмиссии электронов из полианилиновой пленки, нанесенной на поверхность вольфрама в условиях сверхвысокого вакуума с помощью ячейки Кнудсена. Получены вольт-амперные характеристики вольфрама с исходной (атомарно-чистой) поверхностью и с напыленной полимерной пленкой. Были также получены и проанализированы энергетические спектры эмитированных электронов. Ранее аналогичные исследования были проведены с применением полимеров другого класса — полиариленфталидов. В этих полимерах можно реализовать аномально высокий уровень проводимости без использования процедуры допирования [3–5]. Высокая проводимость в таких объектах наблюдается при соблюдении нескольких условий, среди которых главным является обеспечение малой, меньше определенной критической величины, толщины полимерного образца. Аномально высокая проводимость в тонких полимерных пленках является, по-видимому, одним из проявлений наноэлектронных свойств материалов, то есть электронных свойств, присущих только объектам пониженной размерности.

Исследования проводились на установке, включающей в себя полевую эмиссионный микроскоп и электронный спектрометр. Проведенные в настоящей работе исследования показали высокую эмиссионную способность вольфрамового катода, покрытого полианилином (см. рис. 1). При построении зонной диаграммы, а также при интерпретации вольтамперных характеристик полного тока острия, использовалось среднее значение работы выхода подложки — эмитирующей поверхности вольфрамового острия, равное $\varphi = 4.5$ eV.

Проведены расчеты работы выхода электрона при полевой эмиссии системы вольфрам–полианилин по зависимости Фаулера–Нордгейма (рис. 1) в сравнении с чистым вольфрамом. В предположении, что при нанесении пленки геометрия острия остается неизменной (толщина пленки намного меньше радиуса кривизны острия), работа выхода покрытой пленкой поверхности вольфрама составила 0.94 eV. Известно, что величина электронного сродства полианилина составляет величину около 3.6 eV [6], а работа выхода должна быть несколько большей. Снижение работы выхода по данным расчетам должно быть связано с условиями выхода электронов при полевой эмиссии электронов из данной структуры.

Толщина d осаждаемой пленки PANI составляла около 30 nm. Поскольку напыление пленки производилось в условиях сверхвысокого вакуума на атомарно чистую и гладкую поверхность вольфрамового острия, с учетом способа осаждения можно считать, что образуется идеальный контакт металл/полупроводник без воздушного зазора и химического барьерного слоя. Также можно полагать, что осажденный слой находится в термодинамическом равновесии с подложкой.

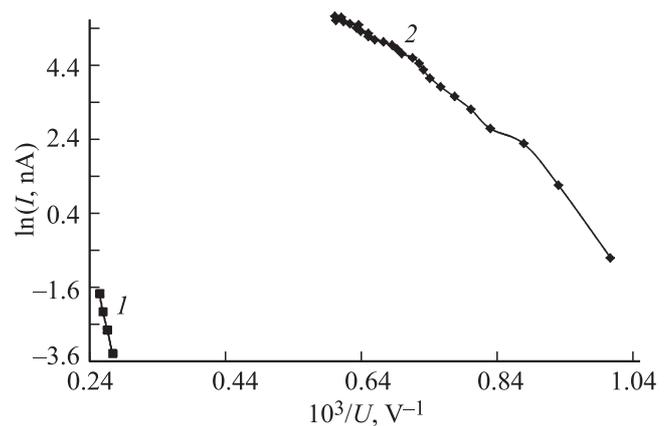


Рис. 1. Характеристики Фаулера–Нордгейма для вольфрама с исходной чистой поверхностью (1) и с напыленной пленкой полианилина (2).

В случаях, когда пленка является полупроводником с небольшим значением сродства к электрону χ , и выполняется условие

$$E_f + \chi < \varphi, \quad (1)$$

где E_f — значение уровня Ферми, отсчитываемое от дна зоны проводимости, в области контакта со стороны полупроводника образуется обедненная область. В этом случае для инжектируемых из металла электронов формируется потенциальный порог.

Таким образом, практически в любом случае при напылении на вольфрам в пленке полианилина образуется обедненная область протяженностью L . При этом всегда дно зоны проводимости полупроводящего слоя лежит выше уровня Ферми системы. Поскольку концентрация электронов в донорном полупроводнике полианилине относительно небольшая, простые расчеты показывают, что при температуре исследований ($T = 300$ K) $L > d$. С учетом эффекта Шоттки это означает формирование потенциального барьера даже в отсутствие внешнего поля. Возможно, этим и обусловлена эмиссия при значительно более низком поле по сравнению с чистым вольфрамовым острием.

Отметим, что в случае толстых слоев, то есть при $L < d$, инжекция электронов с уровня Ферми металла в зону проводимости полупроводниковой пленки невозможна до тех пор, пока проникающее внешнее эмиссионное поле не вызовет дополнительного наклона энергетических зон в пленке и не превратит потенциальный порог в барьер. Отсюда становится понятным ограничение на максимальную толщину слоя на острие, а именно, если глубина проникновения внешнего поля $\delta < d - L$, то инжекция электронов в зону проводимости невозможна. Для обеспечения и объяснения стабильного подвода носителей заряда к поверхности эмиттера приходится привлекать другие механизмы: формирование проводящих каналов, проводимость по энергетическим

зонам дефектов и т.д. Глубина проникновения δ внешнего поля может быть определена из следующих соображений. Известно, что для металлов $\delta = 5 \cdot 10^{-9}$ см, при этом $\delta \sim n_0^{1/2}$, где n_0 — равновесная концентрация свободных электронов. Тогда для полупроводников имеем $\delta = 5 \cdot 10^{-9} \cdot (10^{23}/10^{17})^{1/2} = 5 \cdot 10^{-6}$ см, то есть, около 500 атомных слоев. Таким образом, в нашем случае поле полностью проникает в пленку. Отметим также, что глубина проникновения поля δ , разумеется, зависит от приложенного напряжения, но для слишком толстых слоев это не играет роли. Следовательно, оптимальной можно считать толщину напыленного слоя, удовлетворяющую условию $d \leq L + \delta$, где δ соответствует выбранному значению рабочего напряжения. При выполнении этого условия стабильный подвод носителей заряда к поверхности пленки, то есть, компенсация их ухода из этой области при эмиссии осуществляется при их инжекции из металлической подложки в зону проводимости полупроводниковой пленки.

При приложении внешнего поля F его проникновение в полупроводящую пленку малой толщины вызывает наклон энергетических зон на протяжении всего слоя. В нашем случае особо малых толщин пленок и сильных полей, вероятно, реализуется ситуация, когда дно зоны проводимости в приповерхностной области оказывается ниже уровня Ферми системы, то есть образуется сильно вырожденная область. В приближении „нулевого тока“ величину поля F_0 , при которой наступает вырождение электронного газа в приповерхностной области эмиттера, можно оценить по формуле [7]

$$F_0 = 1.44 \cdot 10^6 \varepsilon^{1/2} \left(\frac{m_n}{m}\right)^{3/4} \left(\frac{T}{300}\right)^{5/4} \left(\frac{\text{V}}{\text{cm}}\right), \quad (2)$$

где ε — диэлектрическая постоянная полупроводника, m_n — эффективная масса электрона, m — масса свободного электрона, T — абсолютная температура в К. Например, для кремния $F_0 = 5.1 \cdot 10^6$ В/см, то есть, вырождение обычно наступает при значениях полей значительно меньших тех, которые нужны для полевой эмиссии и, значит, практически всегда эмиссия идет из вырожденной зоны проводимости. Приложенное напряжение перераспределяется в промежутке катод/анод и испытывает падение на слабо проводящей пленке. Можно считать, что все падение происходит в обедненной области (из-за малой толщины слоя). Под действием этого напряжения происходит инжекция носителей в зону проводимости пленки.

Вид энергетических зон в случае протекания автоэмиссионного тока в сильном поле показан на рис. 2. Падение напряжения ΔU возникает за счет протекания тока через пленку, то есть происходит на сопротивлении слоя R . Таким образом, $\Delta U = i \cdot R$, где i — протекающий ток. Величину падения напряжения на пленке можно определить по смещению энергетического распределения в сравнении с распределением электронов, эмитированных из чистой металлической поверхности вольфрама (рис. 3); она составляет $e\Delta U = 0.5$ eV. Необходимо

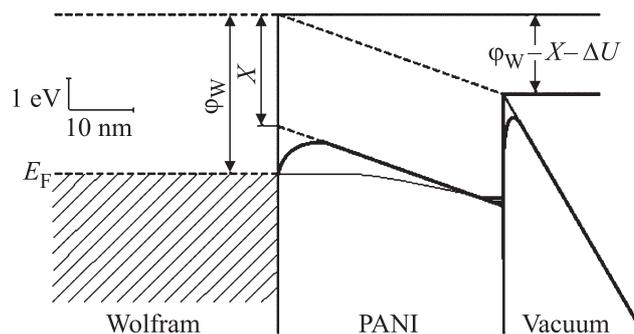


Рис. 2. Зонная диаграмма системы вольфрамовое острие/полупроводниковая пленка при приложении сильного внешнего поля и протекании автоэмиссионного тока (ϕ_w и E_F — потенциал работы выхода и значение уровня Ферми для вольфрама, χ — сродство к электрону для PANI).

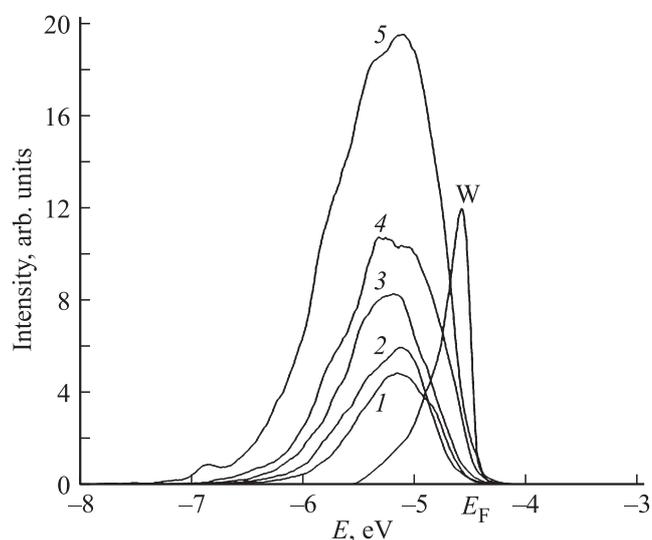


Рис. 3. Серия энергетических распределений электронов острия с полимерным покрытием при различном эмиссионном напряжении (1 — 1400, 2 — 1420, 3 — 1460, 4 — 1500, 5 — 1540 В) и с исходной чистой поверхностью вольфрама W.

отметить, что при измерениях уровень Ферми в полевом электронном спектрометре для конкретной конструкции всегда остается постоянным.

Допуская, что пленка полианилина однородна и одинакова по толщине на эмиссионной поверхности катода, усредненное значение поля F в пленке имеет значение $F = \Delta U/d = 1.7 \cdot 10^5$ В/см.

Возникновение тока в вакууме может быть обусловлено влиянием двух барьеров: первый, на границе металл–полианилин; второй, на границе полианилин–вакуум. Протекание тока через первый барьер может происходить за счет двух процессов — над барьером (эмиссия Шотки) и за счет туннелирования через барьер (внутренняя автоэмиссия). Эти процессы были исследованы на примере контакта золото–кремний. Данная структура по энергетической диаграмме очень схожа

с нашим случаем, и поэтому можно воспользоваться результатами экспериментальных и теоретических расчетов работы [8]. Исходя из этого, в условиях наблюдения эмиссии электронов на границе металл–полианилин можно считать, что инжекционный ток из вольфрама в полианилин осуществляется только за счет эмиссии над барьером. Инжекционный ток электронов из металла в полупроводник равен току насыщения j_s в случае классического прохождения над барьером и может быть рассчитан в рамках диодной теории Бете [6]

$$j_s = \frac{1}{4} en_0 v_T \exp \left[-\frac{\Delta E}{kT} \right], \quad (3)$$

где $v_T = (8kT/\pi m_0)^{1/2}$ — средняя тепловая скорость электронов, а $\Delta E = e\Delta U$.

Известно, что по ведущему краю энергетического распределения (рис. 3), построенного в полулוגарифмическом масштабе, можно определить среднюю температуру эмитированных электронов. Средняя энергия составила величину приблизительно 0.2 eV, соответствующая оценка температуры электронов приводит к величине порядка 2300 К. Определяя среднюю тепловую скорость электронов, с помощью выражения (3) можно найти концентрацию электронов n_0 в пленке при известном экспериментальном значении плотности тока насыщения. Следует отметить, что по вольтамперным характеристикам можно было бы найти плотность эмиссионного тока, и с учетом барьера пленка–вакуум можно оценить величину плотности тока насыщения. Но в настоящей работе такая задача не ставилась, и соответствующие оценки не проводились.

4. Заключение

Полученные методом вакуумного напыления пленки полианилина по результатам экспериментальных исследований показали высокую однородность и хорошую проводимость.

Полученные вольтамперные характеристики Фаулера–Нордгейма использованы для оценки изменения работы выхода электронов при напылении на поверхность тонкой пленки. Такая оценка возможна, если величина электрического поля у поверхности одинакова до и после нанесения покрытия. Экспериментальным результатом является появление эмиссионного тока при пороговых величинах полей значительно более низких, чем для металла, и наличие более стабильного тока эмиссии со всей поверхности образца и, соответственно, стабильных эмиссионных характеристик.

По анализу энергетических распределений в работе определена эффективная температура эмитированных электронов с пленки полианилина, проанализированы особенности переноса заряда в системе металл–полианилин–вакуум и построена модель энергетических зон контакта металл–полимерная пленка. Энергетические распределения эмитированных электронов показывают

незначительные различия по сравнению с металлическими катодами, что выгодно при практическом использовании таких типов катодов.

Список литературы

- [1] Р.Б. Салихов, Ю.Н. Биглова, Ю.М. Юмагузин, Т.Р. Салихов, М.С. Мифтахов, А.Г. Мустафин. Письма в ЖТФ **39**, 19, 25 (2013).
- [2] V.F. Ivanov, A.A. Nekrasov, O.L. Gribkova, A.A. Vannikov. *Electrochimica Acta*. **41**, 1811 (1996).
- [3] Ю.М. Юмагузин, В.М. Корнилов, А.Н. Лачинов. ЖЭТФ. **130**, 2, 303 (2006).
- [4] Р.Б. Салихов, А.Н. Лачинов, В.М. Корнилов, Р.Г. Рахмеев. ЖТФ. **79**, 4, 131 (2009).
- [5] R.B. Salikhov, A.N. Lachinov, R.G. Rakhmeyerov. *Molecular Cryst. Liquid Cryst.* **467**, 1, 85 (2007).
- [6] R.R. Chance, D.S. Boudreaux, J.R. Wolf, L.W. Shacklette, R. Silbey. *Synth. Met.* **15**, 105 (1986).
- [7] Р. Фишер, Х. Нойман. Автоэлектронная эмиссия полупроводников / Под ред. Г.Н. Фурсея). Наука, М. (1971). 216 с.
- [8] C.Y. Chang, S.M. Sze. *Solid State Electron.* **13**, 727 (1970).