

01,14,11

Влияние параметров потенциального барьера на интерфейсе металл/полимер на электронное переключение в структуре металл/полимер/металл

© И.Р. Набиуллин¹, А.Н. Лачинов¹, А.Ф. Пономарев²

¹ Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН, Уфа, Россия

² Бирская государственная социально-педагогическая академия, Бирск, Россия

E-mail: ilsurufa82@mail.ru

(Поступила в Редакцию 20 июня 2011 г.)

Исследовано влияние фазового перехода первого рода на параметры потенциального барьера на границе индий/полимер. Установлено, что фазовый переход, происходящий в металле, инициирует переключение полимерного диэлектрика в высокопроводящее состояние. Проведенные исследования показали, что основным механизмом переноса заряда в структуре металл–полимер–металл при высоких температурах является ток, обусловленный термоэлектронной эмиссией электронов. Анализ вольт-амперных характеристик показал, что фазовый переход первого рода в индии приводит к изменению высоты потенциального барьера на границе металл/полимер на $\Delta\phi \approx 0.18$ eV. Оно и является причиной электронного переключения.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 09-03-00616-а, № 11-02-01445-а.

1. Введение

В настоящее время описан ряд несопряженных полимерных материалов, в которых возможно реализовать металлоподобное состояние в результате какого-либо внешнего воздействия (эффект переключения) [1,2]. В частности, к таким материалам относятся полимеры из класса полиарилефталидов [3]. В работах [4,5] на этих полимерах было реализовано электронное переключение в высокопроводящее состояние (ВПС) в результате изменения граничных условий на интерфейсе металл/полимер. Изменение граничных условий на интерфейсе осуществляли путем инициации фазового перехода или структурного превращения в контактирующем с полимерной пленкой металле. Одно из объяснений заключалось в том, что на интерфейсе металл/полимер возникает туннельно-прозрачный потенциальный барьер. Вероятность туннелирования электронов из металла экспоненциально зависит от разности двух энергий: уровня Ферми исследуемого металла и транспортного уровня полимера с противоположной стороны барьера. В области структурных превращений образца происходит смещение уровня Ферми и соответственно экспоненциальное изменение тока, протекающего через структуру. Ранее [6] подобный метод предлагался для регистрации движения магнитных доменных стенок. Наличие и параметры потенциального барьера на границе раздела металл/широкозонный полимер исследовались в нескольких работах [7,8]. Однако поведение этого барьера вблизи температур, при которых наблюдается изменение проводимости в структуре металл/полимер/металл, до сих пор не изучалось. В связи с этим целью настоящей работы явилось исследование изменения параметров потенциального барьера на границе металл/полимер

в области температур фазового превращения первого рода в металле.

2. Объекты и методы исследования

В качестве металла был выбран индий чистотой 99.9%, температура плавления которого находится в удобной для проведения измерений области температур (429 К) [9]. Кроме того, ранее сообщалось, что в структуре индий–полидифенилефталид–медь наблюдается электронное переключение при температуре плавления индия.

Полимер, использовавшийся в данной работе, был выбран из класса полиарилефталидов — полидифенилефталид (ПДФ). По своим энергетическим характеристикам ПДФ относится к классу диэлектриков с шириной запрещенной зоны $E_g \approx 4.2$ eV, работой выхода $\phi \approx 4.1$ eV и сродством к электрону ≈ 2 eV. ПДФ — термостабильный полимер с температурой начала размягчения ≈ 690 К [10]. Также ПДФ хорошо растворяется во многих органических растворителях и обладает высокими пленкообразующими свойствами, что позволяет изготавливать из него сплошные однородные пленки в широком интервале толщин вплоть до нанометрового диапазона [11].

Полимерные пленки отливались из раствора в циклогексаноне на предварительно отполированную металлическую подложку методом центрифугирования. Скорость вращения центрифуги составляла 2500 rot/min. После просушки в течение 30 min на воздухе подложка с нанесенной пленкой помещалась в сушильный шкаф на 40 min при температуре 420 К для удаления остатков растворителя. Толщина полимерной пленки задавалась долей полимера в растворителе и контроли-

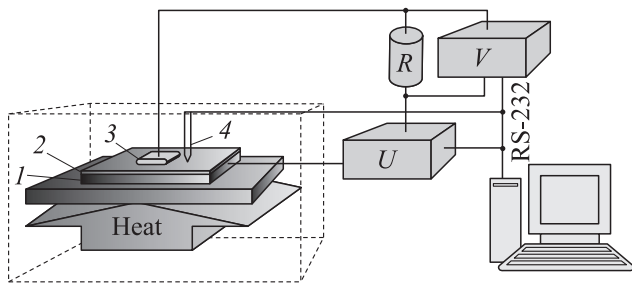


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки. 1 — ванадиевая подложка; 2 — полимерная пленка; 3 — исследуемый образец металла; 4 — термопара; U — источник питания; R — балластное сопротивление; V — милливольтметр.

ровалась методами оптической и зондовой микроскопии. В экспериментах использовались пленки, отлитые из 7.5%-ного раствора полимера. Типичная толщина пленок составляла $\approx 0.8-1 \mu\text{m}$.

В качестве металлической подложки, на которую отливалась полимерная пленка, был выбран ванадий. Выбор ванадия был обусловлен тем, что во-первых, работа выхода ванадия близка к работе выхода полимера $\phi_V = 4.12 \text{ eV}$ [12]. Равенство работ выхода контактирующих материалов необходимо для образования электрически нейтрального контакта [13]. Во-вторых, ванадий термически стоек к окислению в выбранном интервале температур.

Изготовленная описанным выше методом экспериментальная ячейка помещалась в нагревательное устройство, позволявшее управлять нагревом и охлаждением с постоянной скоростью изменения температуры в диапазоне от 298 до 573 К. Регистрация изменения температуры производилась хромель-алюмелевой термопарой с погрешностью измерения $\pm 2 \text{ K}$.

При исследовании температурных зависимостей проводили два комплекса измерений. В первом случае проводили температурные измерения инжекционного тока при постоянном напряжении на образце. Во втором случае для оценки параметров потенциального барьера на границе металл/полимер измеряли вольт-амперные характеристики (ВАХ) при положительном смещении на образце („минус“ — на индий, „плюс“ — на ванадии) с шагом по температуре от 0.5 до 5 K/min и по напряжению 0.1 V. Электрическая цепь собиралась по схеме, типичной для измерений параметров полупроводниковых приборов с S -образным участком отрицательного дифференциального сопротивления (рис. 1). Максимальный ток в измерительной цепи ограничивался величиной балластного резистора $\sim 10^5 \Omega$ и не превышал $50 \mu\text{A}$.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлена типичная температурная зависимость тока, протекающего через многослойную

структуру индий-ПДФ-ванадий. Из рисунка видно, что до определенной температуры плотность тока мала и неизменна. Выше 415 К в измерительной цепи регистрируются флуктуации тока, которым соответствуют изменения падения напряжения на балластном сопротивлении величиной 5–40% от значения приложенного напряжения. Вблизи критической температуры индия (429 К) наблюдается резкое возрастание тока. При этом его величина достигает максимального значения, ограниченного балластным сопротивлением. С дальнейшим увеличением температуры ток через структуру металл-полимер-металл (М-П-М) остается максимальным. При охлаждении ток через образец остается на уровне $50 \mu\text{A}$ вплоть до температуры 385 К, при достижении которой происходит резкое уменьшение тока. Сопротивление образца становится равным исходному. Следует отметить, что в области постплавления [14] также наблюдаются флуктуации тока в пределах 10–15% от максимально допустимого значения.

Возникновение тока при температуре 415 К по-видимому связано с явлением предплавления, которое предваряет объемное плавление материала. Согласно [15,16] в этой области начинается поверхностное плавление металла в слое толщиной порядка нескольких атомных слоев.

Возникновение высокой проводимости в структуре М-П-М при фазовом превращении одного из металлов объяснялось ранее представлением об экстремальном поведении эффективной работы выхода (ЭРВ) электрона металла в области критических температур [4,17]. Однако прямого экспериментального подтверждения этой модели до сих пор не было сделано. Очевидно, что от ЭРВ металла зависит высота потенциального барьера на контакте металл/диэлектрик (полупроводник). Следовательно, можно ожидать заметного влияния на транспорт носителей заряда изменения этого параметра в исследуемой структуре в области фазовых превращений в

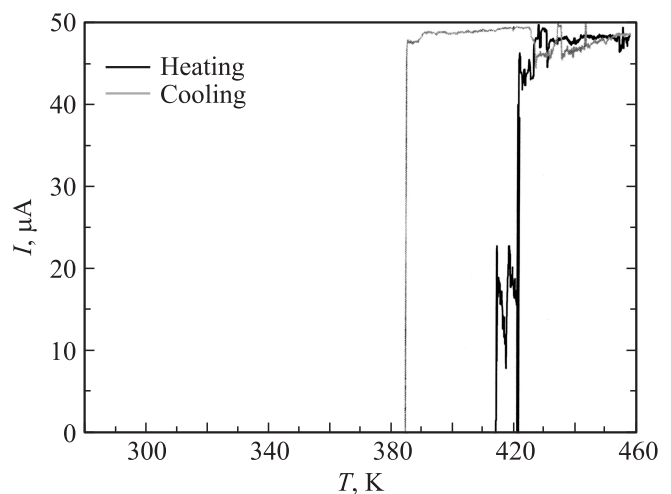


Рис. 2. Температурная зависимость тока, протекающего через структуру индий-полимер-ванадий. Скорость нагрева 5 K/min. Приложенное напряжение $U = 5 \text{ V}$.

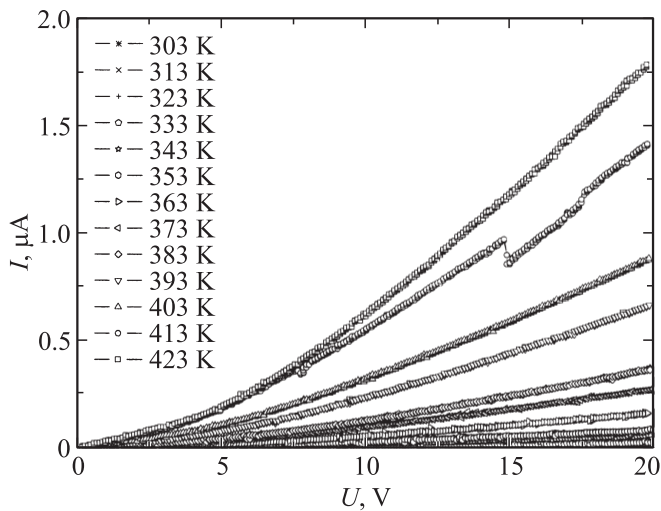


Рис. 3. Семейство ВАХ при различных температурах. Скорость нагрева 5 K/min.

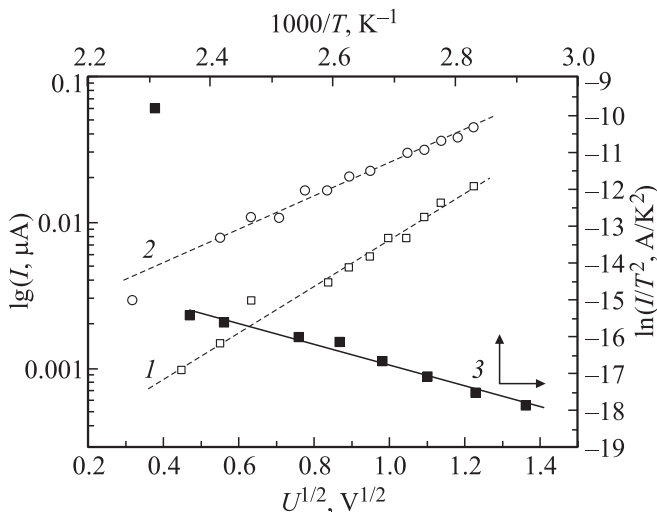


Рис. 4. ВАХ структуры индий-полимер-ванадий в координатах $\lg I - U^{1/2}$ при температурах: 1 — 373, 2 — 413 K, а также температурная зависимость величины $\ln(I/T^2)$ (3).

металле. В частности, это влияние должно отразиться на параметрах вольт-амперных характеристик [18].

На рис. 3 представлено семейство ВАХ, измеренных в структуре индий-полимер-ванадий в зависимости от температуры. Можно видеть, что с увеличением температуры происходит сдвиг ветвей ВАХ к оси ординат. При достижении критической температуры индия наблюдается резкое возрастание силы тока, сопротивление структуры становится малым, что может свидетельствовать о переключении полимерной пленки в ВПС.

Для анализа полученных результатов ВАХ были перестроены в координатах $\lg I$ от $U^{1/2}$ (рис. 4, кривые 1, 2). Линейный характер зависимости логарифма тока от корня из напряжения при постоянной температуре указывает на то, что при рассмотрении механизмов пере-

носа заряда можно пренебречь влиянием диффузии и столкновений электронов [13]. Найденная функциональная зависимость характерна как для термоэлектронной эмиссии Шоттки, так и для ионизации по Френкелю [19]. В то же время линейность ВАХ в координатах $\ln(I/T^2)$ от величины $1/T$ при постоянном приложенном напряжении (рис. 4, кривая 3) свидетельствует о том, что преобладающим механизмом переноса заряда в этом случае является термоэлектронная эмиссия, усиленная полем. Из зависимости $\ln(I/T^2)$ от $1/T$ видно, что линейность сохраняется до температуры 423 K. Выше этой температуры наблюдается резкое отклонение экспериментальных точек от линейной зависимости, что может свидетельствовать об изменении условий переноса заряда через М-П-М структуру.

Для определения высоты потенциального барьера до температуры плавления индия был использован метод энергии активации [19]. Преимущество данного метода заключается в том, что при расчете нет необходимости точно знать значение площади контакта. В этом случае плотность тока термоэлектронной эмиссии с учетом понижения барьера за счет приложенного внешнего поля задается уравнением следующего вида:

$$\ln\left(\frac{j}{T^2}\right) = \ln(A_e \cdot A^*) - \frac{q(\phi_b - V_f)}{kT} \quad (1)$$

где j — плотность тока насыщения, T — температура, $A_e \cdot A^*$ — произведение площади электрически активной области A_e на постоянную Ричардсона A^* , q — заряд электрона, ϕ_b — высота потенциального барьера, V_f — внешнее приложенное поле, k — постоянная Больцмана.

При перестроении в координатах $\ln(I/T^2)$ от $1/T$ при малом значении постоянного положительного смещения на образце тангенс угла наклона зависимости будет соответствовать высоте барьера, а из линейной экстраполяции до $1/T = 0$ получим произведение площади электрически активной области на постоянную Ричардсона.

Высота потенциального барьера, определенная описанным выше методом до температуры плавления индия (рис. 4, кривая 3), составила $\phi_b \approx 0.39$ eV.

При малых скоростях нагрева $\leq 0.5^\circ/\text{min}$ переход в ВПС в структуре индий-ПДФ-ванадий при фазовом переходе первого рода не наблюдается. В связи с этим возникает вопрос: можно ли описанным выше методом ВАХ обнаружить наличие фазового перехода в металлическом электроде? На рис. 5 представлено семейство ВАХ, измеренное при скорости нагрева $0.5^\circ/\text{min}$. Здесь также можно отметить сдвиг ветви ВАХ к оси ординат с увеличением температуры. Однако при достижении критической температуры не происходит переключения полимерной пленки в ВПС.

На рис. 6 показаны ВАХ, перестроенные в координатах $\lg I$ от $U^{1/2}$ при температурах до и после температуры плавления индия (кривые 1-4). Сохранение пропорциональности зависимостей указывает на то, что после

температуры плавления индия механизм переноса заряда через исследуемую структуру сохраняется. При перестроении ВАХ в координатах для термоэлектронной эмиссии на зависимости выделяется два прямолинейных участка с различными углами наклона (рис. 6, кривая 5). Температура перегиба зависимости составляет 423 К. Оценка величины потенциального барьера для этих двух участков дает $\phi_{b1} \approx 0.39$ eV и $\phi_{b2} \approx 0.57$ eV. Таким образом, из экспериментальных данных следует, что при плавлении индия происходит изменение его ЭРВ на $\Delta\phi \approx 0.18$ eV. Данная величина находится в согласии с результатами, полученными фотоэлектрическим мето-

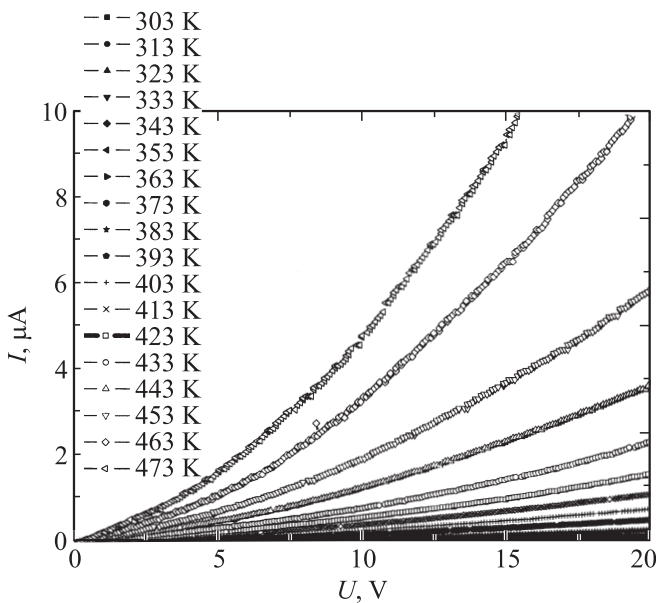


Рис. 5. Семейство ВАХ при различных температурах. Скорость нагрева 0.5 K/min.

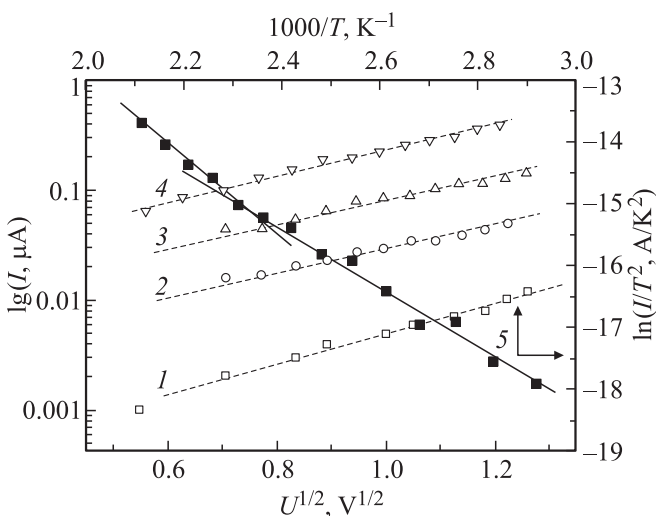


Рис. 6. ВАХ структуры индий-полимер-ванадий в координатах $\lg I-U^{1/2}$ при температурах: 1 — 373, 2 — 413, 3 — 443, 4 — 473 К, а также температурная зависимость величины $\ln(I/T^2)$ (5).

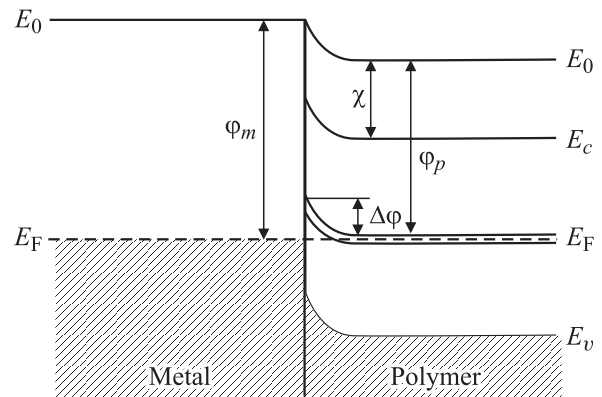


Рис. 7. Идеализированная зонная диаграмма контакта металл/полимер в случае $\phi_m > \phi_p$. E_0 — уровень вакуума, E_F — уровень Ферми, ϕ_m — работа выхода металла, ϕ_p — работа выхода полимера, χ — сродство к электрону полимера, E_c и E_v — дно зоны проводимости и потолок валентной зоны полимера соответственно, $\Delta\phi$ — потенциальный барьер.

дом двух частот в ходе непрерывного измерения ЭРВ индия при нагреве, где было показано увеличение ЭРВ индия в точке плавления на $\Delta\phi \approx 0.2$ eV [20].

В то же время очевидно, что высота барьера не может быть объяснена с точки зрения классической теории образования барьера Шоттки на границе металл/полупроводник (диэлектрик). Ведь в этом случае высота барьера определяется разностью работы выхода металла и сродства к электрону полупроводника [19]. Если взять рекомендуемое значение работы выхода электрона для индия ≈ 3.9 eV и сродство к электрону ПДФ ≈ 2 eV, то высота барьера должна быть порядка ≈ 2 eV. Для интерпретации полученных данных обратимся к модели, представленной в работах [21,22]. В этих работах показана возможность существования узкой (шириной порядка 0.05 eV) проводящей зоны вблизи середины энергетической щели полимера (рис. 7). Исходя из этой модели, потенциальный барьер на границе металл/полимер будет определяться значением ЭРВ металла и положением уровня Ферми полимера. Высота барьера в этом случае равна $\phi_b \approx \phi_m - \phi_p$, где ϕ_m — работа выхода металла, ϕ_p — работа выхода полимера.

4. Заключение

Анализ поведения ВАХ структуры In-полимер-V показал, что при плавлении металла (In) происходит изменение положения уровня Ферми, которое приводит к изменению параметров потенциального барьера на контакте металл/ПДФ. Данный факт подтверждает модель изменения проводимости в М-П-М-структуре при фазовых превращениях, которая заключается в изменении условий инжекции носителей заряда в результате изменения положения уровня Ферми в металле относительно узкой зоны проводимости в полимере.

Список литературы

- [1] Н.С. Ениколопян, Ю.А. Берлин, С.И. Бешенко, В.А. Жорин. Письма в ЖЭТФ **44**, 272 (1981).
- [2] Н.С. Ениколопян, Ю.А. Берлин, С.И. Бешенко, В.А. Жорин. ДАН СССР **258**, 1400 (1981).
- [3] C.R. Wu, N. Johansson, A.N. Lachinov, S. Stafstrom, W.R. Salaneck. Synth. Met. **67**, 319 (1994).
- [4] В.М. Корнилов, А.Н. Лачинов. Письма в ЖЭТФ **61**, 504 (1995).
- [5] А.Н. Лачинов, Т.Г. Загуренко, В.М. Корнилов, А.И. Фокин, И.В. Александров, Р.З. Валиев ФТТ **42**, 1882 (2000).
- [6] F. Holtzberg, A.F. Mayadas, W.A. Thompson, S. Molnar. US Patent N 3972035 (1976).
- [7] А.А. Бунаков, А.Н. Лачинов, Р.Б. Салихов. ЖТФ **73**, 104 (2003).
- [8] Р.Б. Салихов, А.Н. Лачинов, Р.Г. Рахмеев. ФТП **41**, 1182 (2007).
- [9] R.P. Berman, A.E. Curzon Can. J. Phys. **52**, 923 (1974).
- [10] С.Н. Салазкин, С.Р. Рафиков, Г.А. Толстиков, М.Г. Золотухин. Докл. АН СССР **62**, 355 (1982).
- [11] J.R. Rasmusson, Th. Kugler, R. Erlandsson, A.N. Lachinov, W.R. Salaneck. Synth. Metals **76**, 195 (1996).
- [12] Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов. Справочник. Наукова думка, Киев. (1981). 338 с.
- [13] К. Као, В. Хуанг. Перенос электронов в твердых телах Ч. 1. Мир, М. (1984). 352 с.
- [14] Л.А. Битюцкая, Е.С. Машкина. Письма в ЖТФ **21**, 90 (1995).
- [15] J.G. Dash. Rev. Mod. Phys. **71**, 1737 (1999).
- [16] R.W. Cahn. Nature **413**, 582 (2001).
- [17] Т.Г. Загуренко, В.М. Корнилов, А.Н. Лачинов. ЖТФ **71**, 27 (2002).
- [18] М. Ламперт, П. Марк. Инжекционные токи в твердых телах. Мир, М. (1973). 411 с.
- [19] С. Зи. Физика полупроводниковых приборов. Ч. 1. Мир, М. (1984). 456 с.
- [20] Б.Б. Алчагиров, Х.Х. Калажоков, Х.Б. Хоконов. Изв. АН СССР **55**, 2463 (1991).
- [21] А.Н. Лачинов, В.М. Корнилов, Т.Г. Загуренко, А.Ю. Жеребов. ЖЭТФ **129**, 728 (2006).
- [22] R.V. Salikhov, A.N. Lachinov, R.G. Rakhmееv. J. Appl. Phys. **101**, 053 706 (2007).