

01,14

## Оценка параметров потенциального барьера на границе металл/полимер в ходе возврата структуры нанокристаллического никеля

© И.Р. Набиуллин<sup>1</sup>, А.Н. Лачинов<sup>1</sup>, Р.Х. Хисамов<sup>2</sup>, Р.Р. Мулюков<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН, Уфа, Россия

<sup>2</sup> Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа, Россия

E-mail: llsurufa82@mail.ru

(Поступила в Редакцию 5 июля 2011 г.)

Исследовано влияние наноструктурирования никеля на параметры потенциального барьера для электронов проводимости на границе металл/полимер. Показано, что при отжиге нанокристаллического никеля при температурах начала возврата структуры происходит изменение проводимости в многослойной системе нанокристаллический никель–полимер–ванадий. Установлено, что формирование в никеле структуры с размером зерен 100 nm приводит к заметному уменьшению высоты потенциального барьера на границе металл/полимер.

### 1. Введение

Нанокристаллические (НК) материалы с размерами зерен около 100 nm обладают комплексом уникальных физико-механических свойств, отличающихся качественно, а иногда и количественно, от свойств обычных крупнокристаллических материалов того же химического состава. Такие свойства обусловлены значительным уменьшением размера зерен, большой протяженностью и специфическим неравновесным состоянием межзеренных границ в НК материале [1,2]. Естественно предположить, что в НК металле также меняются и параметры электронной структуры, в частности уровень Ферми. Причем на уровень Ферми влияет как электронная структура, так и решетка материала [3].

Ранее в работе [4] был предложен метод поверхностного потенциального барьера для контроля фазовых переходов в металлах. Этот метод может быть использован для контроля структурных превращений в НК металлах [5]. Идея метода заключается в изменении проницаемости для носителей заряда потенциального барьера на границе металл/полимер в области температур фазового превращения в металле за счет изменения положения уровня Ферми вблизи критической точки. Это изменение регистрировалось в виде изменения тока в области критической температуры.

В данной работе было определено изменение положения уровня Ферми в результате формирования НК структуры в металле. Об изменении уровня Ферми судили по изменению потенциального барьера для электронов проводимости на границе металл/полимер.

### 2. Объекты и методы исследования

В качестве материала исследования был выбран никель (чистотой 99.98%). Нанокристаллические образцы

никеля (рис. 1) в виде плоских дисков диаметром 10 mm и средним размером зерен около 100 nm получили с помощью интенсивной пластической деформации методом кручения под вазигидростатическим давлением 4 GPa до истинной логарифмической степени  $\epsilon = 7$  [1,2]. Исследуемые образцы прижимались к поверхности пленки полимера под небольшим давлением для обеспечения надежного контакта.

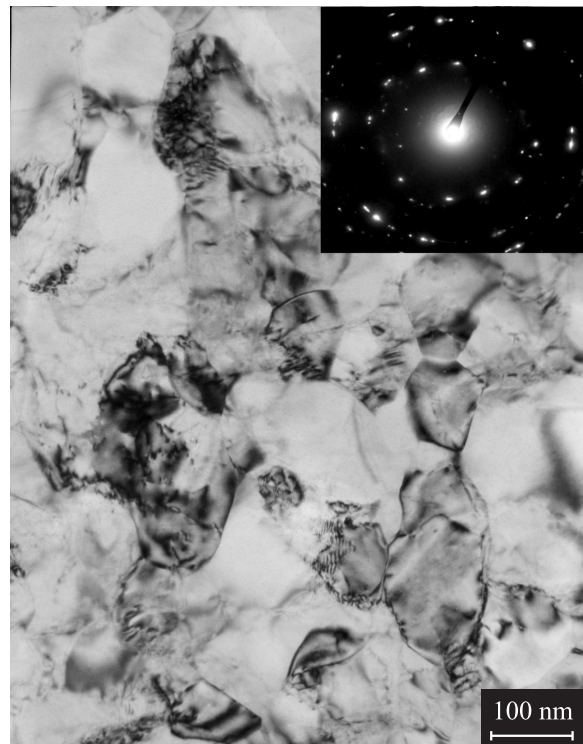
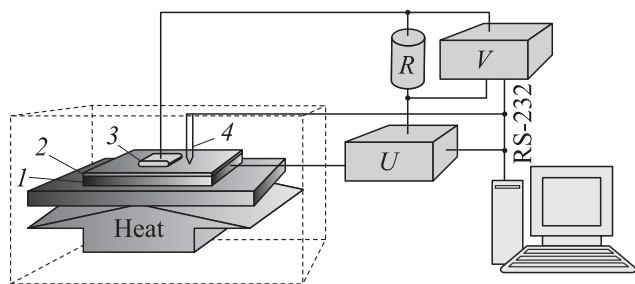


Рис. 1. Структура НК никеля (светлопольное изображение в рефлексе  $\langle 111 \rangle$ ).



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

Полимер, использовавшийся в данной работе, был выбран из класса полиарилеифталидов — полидибензилфталид (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  $\approx 2$  eV. ПДФ — термостабильный полимер с высокой температурой начала размягчения  $\sim 690$  K [6]. Также ПДФ хорошо растворяется во многих органических растворителях, что позволяет изготавливать из них сплошные однородные пленки в широком интервале толщин [7].

Полимерная пленка отливалась 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 K для удаления остатков растворителя. Толщина полимерной пленки задавалась процентным соотношением полимера в растворителе и контролировалась методами оптической и зондовой микроскопии. В экспериментах использовались пленки, отлитые из 5 wt.% раствора полимера. Типичная толщина пленок составляла  $\approx 800$  nm.

В качестве металлической подложки был выбран ванадий. Выбор ванадия был обусловлен тем, что, во-первых, работа выхода ванадия близка к работе выхода полимера  $\phi_V = 4.12$  eV [8]. Равенство работ выхода контактирующих материалов необходимо для образования электрически нейтрального контакта [9]. Во-вторых, ванадий термически стоек к окислению в выбранном интервале температур.

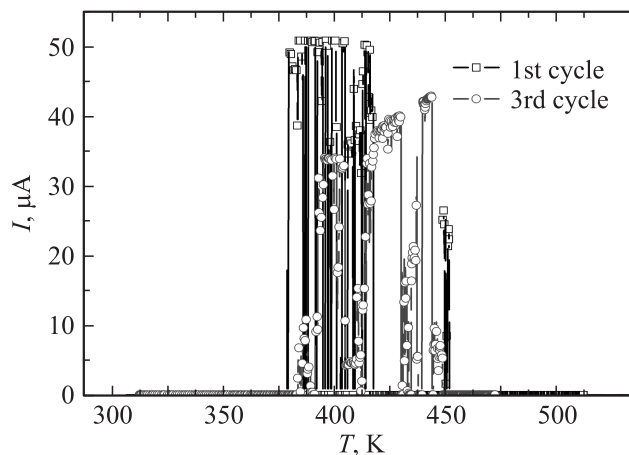
Изготовленная описанным выше методом экспериментальная ячейка помещалась в устройство, позволяющее управлять нагревом и охлаждением с постоянной скоростью изменения температуры в диапазоне от 298 до 573 K. Регистрация изменения температуры производилась хромель-алюмелевой термопарой с погрешностью измерения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

При проведении температурных измерений использовали два варианта регистрации изменения инжекци-

онного тока. 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) с шагом по температуре 5 K, по напряжению 0.1 V. Электрическая цепь собиралась по схеме, типичной для измерений параметров полупроводниковых приборов с S-образным участком отрицательного дифференциального сопротивления с источником стабилизированного напряжения, работающего в режиме генератора тока (рис. 2). Ток ограничивался величиной балластного резистора  $\sim 10^5 \Omega$  и в экспериментах не превышал  $50 \mu A$ .

### 3. Результаты измерений и их обсуждение

В первом цикле измерения инжекционный ток через многослойную систему НК никель–полимер–ванадий при нагреве вплоть до температуры 379 K равен приборному нулю (рис. 3). При температуре 379 K происходит скачкообразное увеличение тока до максимально допустимой величины  $50 \mu A$ . Резкое возрастание значения тока свидетельствует о переключении полимерной пленки в высокопроводящее состояние. Далее в интервале температур от 379 до 451 K величина тока через систему остается максимально допустимой с кратковременными срывами к нулевому значению. При температуре около 451 K происходит резкое снижение значения тока до нуля. Дальнейшее увеличение температуры не оказывает влияния на изменение проводимости системы, полимерная пленка находится в низкопроводящем состоянии. Проведение повторных циклов измерений на том же образце приводит к тому, что отмеченные выше особенности в проводимости возникают в тех



**Рис. 3.** Зависимость тока от температуры для системы НК никель–полимер–ванадий от количества циклов нагрев–охлаждение. Приложенное напряжение 5 V.

же температурных интервалах, однако максимальное значение тока последовательно от цикла уменьшается.

Для сравнения были проведены контрольные измерения с образцами никеля с крупнокристаллической структурой. Результаты экспериментов показали, что в этом случае не происходит никаких изменений проводимости системы в исследуемом температурном интервале.

Появление тока при нагреве системы НК никель–полимер–ванадий (до температуры 379 К) можно связать с процессами возврата структуры НК никеля, которые начинаются при этой температуре [1,2]. Такое предположение было сделано и в работах [5,10].

Можно предположить, что возврат структуры металла при отжиге сопровождается смещением положения уровня Ферми. В [11] показано, что транспорт носителей заряда в структуре металл–полимер лимитируется потенциальным барьером, возникающим на этой границе раздела. Высота потенциального барьера зависит от разности работ выхода электрона из металла и полимера. Следовательно, оценивая изменение высоты барьера, можно судить об относительном смещении уровня Ферми.

Для исследования параметров потенциального барьера на границе металл/полимер был использован метод энергии активации [12]. Суть этого метода заключается в том, что при контакте металла с диэлектриком на границе раздела образуется потенциальный барьер, высота которого будет определяться разностью работы выхода металла и средством к электрону диэлектрика. При высоких температурах и небольших приложенных полях плотность тока через такой барьер, с учетом понижения барьера за счет эффекта Шоттки, будет описываться уравнением для термоэлектронной эмиссии Ричардсона–Дэшмана:

$$j = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q(\phi_b - V_F)}{kT}\right), \quad (1)$$

где  $A^*$  — эффективная постоянная Ричардсона,  $T$  — температура,  $q$  — заряд электрона,  $k$  — постоянная Больцмана,  $V_F$  — приложенное прямое смещение,  $\phi_b$  — потенциальный барьер.

Как следует из уравнения (1), если ВАХ перестроить в координатах  $\ln(I/T^2)$  от  $1/T$  при одном и том же положительном напряжении смещения (плюс на ванадиевом электроде, минус на никеле), то из тангенса угла наклона линейного участка такой зависимости можно определить изменение высоты барьера  $\phi_b$  для различных структурных состояний образца.

Перенос заряда в системе металл/диэлектрик также может осуществляться и за счет эффекта квантово-механического туннелирования. Однако в этом случае ВАХ не должны зависеть от температуры (или же иметь очень слабую зависимость тока насыщения от  $T$  [12]), что не наблюдалось в проведенных экспериментах.

Температурная зависимость тока через сборку НК никель–полимер–ванадий в координатах  $\ln(I/T^2)$  —  $1/T$

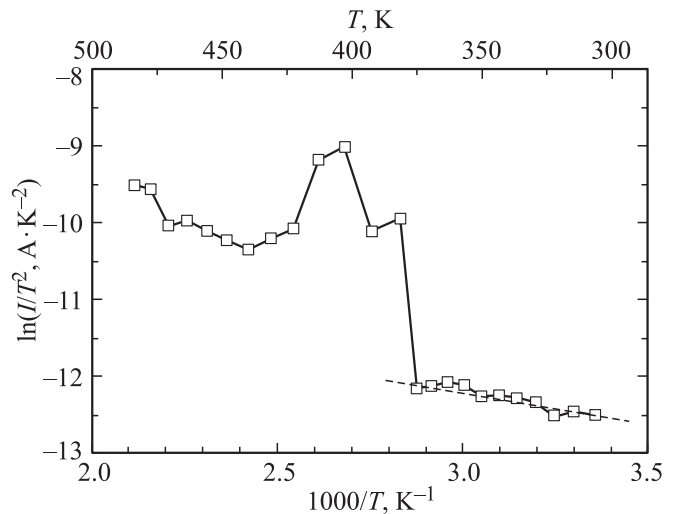


Рис. 4. Зависимость  $\ln(I/T^2)$  от  $1000/T$  для НК никеля при приложенном напряжении 3 В.

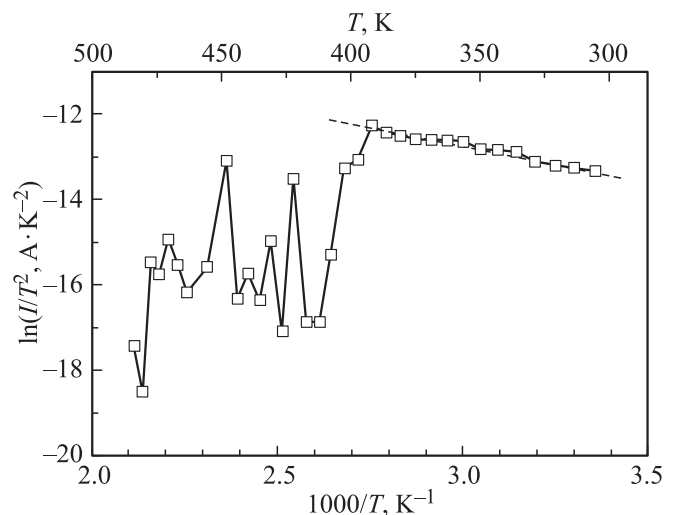
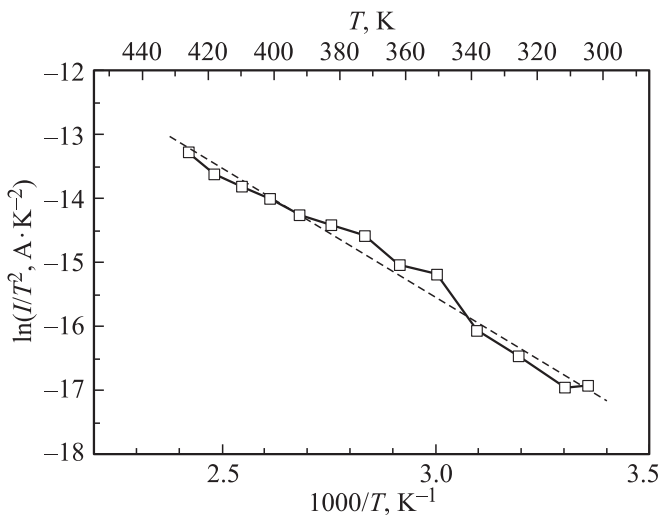


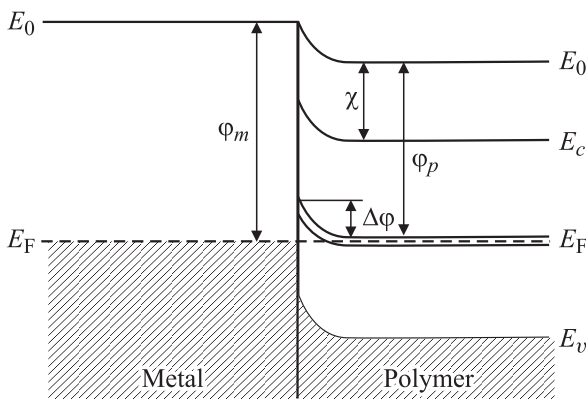
Рис. 5. Зависимость  $\ln(I/T^2)$  от  $1000/T$  после отжига НК никеля при 473 К. Приложенное напряжение 3 В.

представлена на рис. 4. Линейную аппроксимацию экспериментальных данных можно провести в интервале температур от 298 до 373 К. При больших значениях температуры на зависимости наблюдается резкое возрастание тока, что указывает на переключение полимерной пленки в высокопроводящее состояние. Оценка величины потенциального барьера по формуле (1) дает значение  $\phi_b \approx 0.09$  eV.

На рис. 5 представлены температурные зависимости тока для НК образца, отожженного при температуре 473 К. На зависимости также можно провести линейную аппроксимацию в интервале температур 298–373 К. После 373 К наблюдается изменение тока, которое носит нелинейный характер. В этом случае высота потенциального барьера составляет  $\phi_b \approx 0.16$  eV.



**Рис. 6.** Зависимость  $\ln(I/T^2)$  от  $(1000/T)$  после отжига НК никеля при 573 К. Приложенное напряжение 3 В.



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

Для сравнения полученных результатов был исследован отожженный НК образец при температуре 573 К. Полученные зависимости также были перестроены в координаты  $\ln(I/T^2) - 1/T$  (рис. 6), из которых видно, что все экспериментальные точки аппроксимируются одной прямой. Оценка величины потенциального барьера в этом случае дает значение  $\phi_b \approx 0.35$  eV.

Очевидно, что полученные значения высот потенциального барьера для электронов проводимости на границе металл/полимер невозможно объяснить с точки зрения классического представления контакта металл/диэлектрик или металл/полупроводник. Высота потенциального барьера определяется соотношением разницы работы выхода контактирующего металла и сродства к электрону полимера и в нашем случае должна быть больше 2 eV [12]. Для интерпретации получен-

ных данных была использована модель, представленная в [11,13,14]. В этих работах было показано, что в результате инъекции избыточного заряда в полимере может образоваться узкая зона ловушечных состояний в середине энергетической щели полимера, по которой происходит перенос заряда. Ширина зоны, в которой располагаются ловушки, составляет около 0.05 eV.

В связи с этим высота барьера  $\phi_b$  на границе металл/полимер будет определяться не соотношением между работой выхода металла и сродства к электрону полимера, а разницей между энергией уровня Ферми контактирующего металла и энергией Ферми полимера (рис. 7). Высота барьера в этом случае равна  $\phi_b = \phi_m - \phi_p$ . Таким образом, после воздействия интенсивной пластической деформации кручением в никеле происходит уменьшение работы выхода за счет формирования нанокристаллической структуры, что отражается на параметрах потенциального барьера. После отжига НК образца при 473 К происходит увеличение барьера на 0.07 eV. Отжиг при 573 К приводит к значительному росту размеров зерен в никеле, и высота барьера увеличивается на 0.26 eV. Полученные результаты согласуются с обнаруженным ранее понижением работы выхода при наноструктурировании металла [15].

#### 4. Заключение

Величина потенциального барьера для электронов проводимости на границе металл/полимер зависит от структурного состояния металла. Формирование нанокристаллической структуры со средним размером зерен около 100 nm приводит к существенному (на 0.26 eV) снижению потенциального барьера на границе раздела металл/полимер. Это снижение связано с изменением положения уровня Ферми в металле. Возврат структуры металла при отжиге нанокристаллического металла сопровождается смещением уровня Ферми к равновесному положению.

#### Список литературы

- [1] Н.И. Носкова, Р.Р. Мулюков. Субмикроструктурные и нанокристаллические металлы и сплавы. УрО РАН, Екатеринбург (2003). 279 с.
- [2] A.A. Nazarov, R.R. Mulyukov. Nanostructured Materials. In: Handbook of Nanoscience, Engineering and Technology / Eds Goddard W., Brenner D., Lyshevski S., Iafraite G. CRC Press. 22, 1 (2002).
- [3] M. Matlak, M. Pietruszka, E. Goslawska, B. Grabiec. Kh. Eid. Phase Transitions 71, 73 (2000).
- [4] В.М. Корнилов, А.Н. Лачинов. Письма в ЖЭТФ 61, 902 (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] С.Н. Салазкин, С.Р. Рафиков, Г.А. Толстиков, М.Г. Золотухин. Докл. АН СССР 62, 355 (1982).

- [7] J.R. Rasmussen, Th. Kugler, R. Erlandsson, A.N. Lachinov, W.R. Salaneck. *Synth. Metals* **76**, 195 (1996).
- [8] В.С. Фоменко. Эмиссионные свойства материалов. Справ. наук. думка, Киев (1981). 338 с.
- [9] К. Као, В. Хуанг. Перенос электронов в твердых телах Ч. 1 Мир, М. (1984). 352 с.
- [10] Т.Г. Загуренко, В.М. Корнилов, А.Н. Лачинов, И.В. Александров. *ФММ* **94**, 26 (2002).
- [11] Р.Б. Салихов, А.Н. Лачинов, Р.Г. Рахмеев. *ФТП* **41**, 1182 (2007).
- [12] С. Зи. *Физика полупроводниковых приборов*. Мир, М. (1984). 456 с.
- [13] А.Н. Лачинов, В.М. Корнилов, Т.Г. Загуренко, А.Ю. Жеребов. *ЖЭТФ* **129**, 728 (2006).
- [14] R.B. Salikhov, A.N. Lachinov, R.G. Rakhmееv. *J. Appl. Phys.* **101**, 053 706 (2007).
- [15] Р.Р. Мулюков, Ю.М. Юмагузин. *ДАН* **399**, 730 (2004).