

УДК 53.092

ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛА ЭЛЕКТРОДА НА ЭЛЕКТРОННОЕ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЕ В СТРУКТУРЕ МЕТАЛЛ/ПОЛИМЕР/МЕТАЛЛ

© 2021 г. А. Ф. Галиев^{а, *}, А. А. Лачинов^а, Д. Д. Карамов^а,
А. Н. Лачинов^а, А. Р. Юсупов^б, М. Ф. Киан^б

^аИнститут физики молекул и кристаллов Уфимского федерального исследовательского центра РАН,
Уфа, 450054 Россия

^бБашкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы,
Уфа, 450008 Россия

*e-mail: azat-red@ya.ru

Поступила в редакцию 22.09.2020 г.

После доработки 28.11.2020 г.

Принята к публикации 30.11.2020 г.

Исследован эффект обратимого электронного переключения тонких полимерных пленок (40–1300 нм) в металлоподобное состояние под воздействием малого одноосного механического давления (0–240 кПа). Были изучены зависимости критического давления от эффективной работы выхода электродов, приложенного напряжения, толщины полимерной пленки. Установлено, что увеличение эффективной работы выхода приводит к росту критического давления, как и увеличение толщины полимерной пленки. Полученные результаты интерпретированы в аспекте изменения параметров потенциального барьера на границе раздела металл–полимер при изменении работы выхода металла. Установлено, что размерная зависимость проводимости от давления коррелирует с изменением энергии активации центров захвата в полимерной пленке вследствие изменения надмолекулярного упорядочения.

Ключевые слова: эффект электронного переключения, полимерные пленки, эффективная работа выхода, граница раздела металл–полимер, потенциальный барьер, атомно-силовая микроскопия, отрицательное дифференциальное сопротивление.

DOI: 10.31857/S1028096021060078

ВВЕДЕНИЕ

В тонких субмикронных пленках органических полимерных диэлектриков наблюдается состояние высокой электропроводности, которое может возникать либо спонтанно в процессе формирования пленок [1, 2], либо при дополнительных малых внешних воздействиях, таких как механическое давление, электрическое поле [3], облучение частицами [4]. Одним из ключевых условий реализации состояния высокой проводимости является критическая толщина пленки, которая должна быть сопоставима с глубиной проникновения поверхностного заряда. При толщине больше критической переход в состояние высокой проводимости не наблюдается.

Учитывая малую величину внешних воздействий, приводящих к скачкообразному переходу диэлектрик–проводник, и то, что рассматриваемые полимеры являются диэлектриками с шириной запрещенной зоны ~4.2 эВ, механизм явления нельзя объяснить в рамках классического представления о строении энергетических зон.

В ряде работ [5–7] было экспериментально показано, что в тонких диэлектрических пленках возможно формирование глубоких электронных состояний и узкой зоны проводимости вблизи уровня Ферми. В [5] этот вывод был сделан на основе анализа вольт-амперных характеристик, измеренных вблизи перехода диэлектрик–проводник в рамках модели инжекционных токов [8]. В [5] было непосредственно измерено энергетическое распределение электронов вблизи эмиссионного уровня (уровня Ферми металла). Другими методами также установлено наличие глубоких ловушек [9, 10].

Из предложенной на основе описанных экспериментальных данных энергетической модели границы раздела металл–полимер следует, что потенциальный барьер такой границы должен определяться не разностью работы выхода металла и энергии электронного средства полимера:

$$U_6 = \varphi_m - \xi_n, \quad (1)$$

где U_6 – высота потенциального барьера на границе металл/полимер, φ_m – работа выхода электрона из металла.

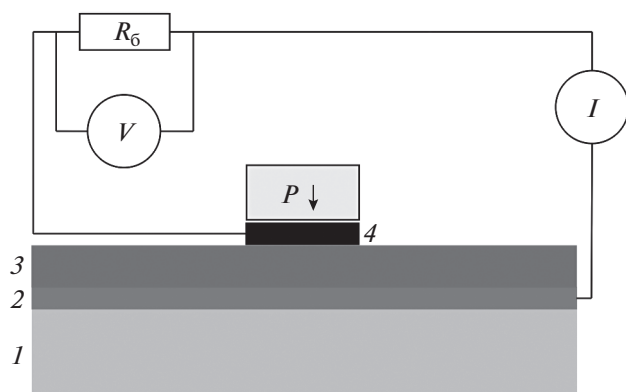


Рис. 1. Структура образца и схема проведения измерений: 1 – стеклянная подложка; 2 – нижний металлический электрод; 3 – полимерная пленка; 4 – верхний металлический электрод; R_b – балластное сопротивление; V – вольтметр; I – амперметр; P – устройство, подающее давление на структуру.

трона из металла, ξ_n – энергия электронного средства к электрону полимера, а разностью работ выхода металла и полимера:

$$U_b = \phi_m - \phi_n, \quad (2)$$

где ϕ_n – работа выхода электрона из полимера. Экспериментальное измерение высоты потенциального барьера подтвердило справедливость данного предположения [11]. Необходимо отметить, что ранее неоднократно отмечали необъяснимо заниженную высоту потенциального барьера [12] в структуре с полимерной границей, но соответствующее значению U_b , определенному согласно (2). Следовательно, при близких значениях ϕ_m и ϕ_n высота потенциального барьера должна быть небольшой. Очевидно, что при постоянной величине ϕ_n транспорт носителей заряда через границу раздела полимер–металл будет определяться работой выхода электрона из инжектирующего электрода. Влияние материала электрода также должно отразиться на параметрах перехода диэлектрик–проводник, индуцированного каким-либо внешним воздействием в гетероструктуре металл/полимер/металл (МПМ). Однако до сих пор этому вопросу не уделяли достаточного внимания. В связи с этим целью настоящей работы было исследование влияния работы выхода электрона из инжектирующего электрода на параметры электронного переключения, индуцированного поперечным одноосным механическим давлением в структуре МПМ.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования были использованы пленки полидифенилфталида (ПДФ), несопряженного полимера с большой шириной запрещенной зоны (~4.2 эВ) из класса полиари-

ленфталидов [13]. В тонких пленках этого полимера возможно достижение высокопроводящего состояния, в котором температурная зависимость проводимости аналогична зависимости в металлах [14, 15]. Выбор объекта также связан с уникальными технологическими характеристиками данного полимера. ПДФ хорошо растворим в органических растворителях, термически (температура начала размягчения составляет 360°C на воздухе) и химически стойкий. Благодаря высоким пленкообразующим свойствам полимера можно получать технологически простыми методами сплошные однородные пленки субмикронной толщины с модулем упругости порядка 80 МПа. Многие электрофизические свойства этого полимера хорошо были изучены ранее [4].

Исследуемая структура представляла собой структуру МПМ, состоящую из нескольких слоев и сформированную на поверхности стеклянной подложки. Нижний электрод в структуре МПМ (рис. 1) был сформирован методом термодиффузионного напыления металла в вакууме. В качестве электродов были выбраны металлы с разной работой выхода: алюминий, медь и хром с работами выхода 4.20, 4.36, 4.60 эВ соответственно. Полимерную пленку наносили методом центрифугирования в течение 20 с при частоте вращения 3000 об./мин из раствора в циклогексаноне концентрацией 5 мас. %. Верхний электрод цилиндрической формы площадью 10 мм² был изготовлен из индия и прижат к образцам путем одноосного механического давления от 0 до 1800 кПа.

Измерения проводили по схеме, представленной на рис. 1. Сопротивление R_b составляло 10 кОм и было подобрано таким образом, чтобы получить хороший сигнал в диэлектрическом состоянии полимерной пленки и ограничить ток при переходе в проводящее состояние. Напряжение изменялось в интервале от 0 до 5 В.

Толщину и качество пленок контролировали методом контактной атомно-силовой микроскопии с помощью микроскопа СММ 2000Т. Толщина полимерных пленок образцов всех видов составляла 280 ± 10 нм, толщина электродов 50 ± 5 нм. Толщину полимерной пленки определяли по АСМ-изображению края скола пленки. На рис. 2 представлено АСМ-изображение поверхности полимерной пленки, часть которой механически удалена. Поперек образовавшегося скола проведена измерительная линия, профиль сечения вдоль линии представлен в нижней части рисунка. Разность высот между вертикальными маркерами на графике определяет толщину пленки, которая в данном случае составляет 283 нм.

Выбор индия был обусловлен тем, что его работа выхода наиболее близка к эффективной работе выхода полимера. В данном случае под эффективной работой выхода понимали разницу

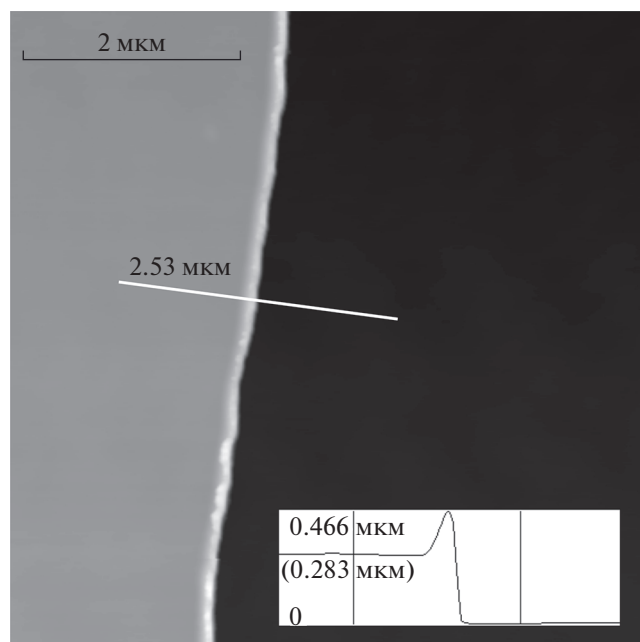


Рис. 2. АСМ-изображение полимерной пленки. На вставке – профиль поверхности вдоль измерительной линии.

между уровнем Ферми полимера и уровнем вакуума. Также важна была и пластичность индия. Выбор интервала давлений определялся величиной, необходимой для реализации электронного переключения в системе МПМ при заданной толщине полимерной пленки при относительно небольших значениях разности потенциалов на электродах.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

На рис. 3а представлена зависимость проводимости структуры МПМ от приложенного одноос-

ного механического давления для различных материалов, из которых изготовлен нижний электрод, при постоянном напряжении 1 В. При небольших величинах давления проводимость мала и практически не изменяется. Увеличение давления приводит к переходу пленки ПДФ в высокопроводящее состояние при достижении некоторой пороговой величины $P_{пор}$. Это давление различно для структур с разными материалами электродов. Наблюдается увеличение $P_{пор}$ по мере увеличения эффективной работы выхода электрода. Увеличение давления выше $P_{пор}$ не приводит к существенному изменению проводимости, так как по условиям проведения измерений ток в цепи ограничен балластным сопротивлением 10^4 кОм. Было установлено, что критическое давление, при котором наблюдается переход пленки в состояние высокой проводимости, зависит от величины разности потенциалов, приложенной к структуре металл/полимер/металл. На рис. 3б представлены зависимости напряжения перехода полимерной пленки в высокопроводящее состояние от давления на образцах. Установлено, что при увеличении давления переключение происходит при меньшей разности потенциалов, приложенной к многослойной структуре.

Для оценки характера изменения параметров носителей заряда в структуре металл/полимер/металл были измерены вольт-амперные характеристики (ВАХ) для трех выбранных металлов при четырех различных давлениях (рис. 4). При наименьшем давлении 65 кПа на ВАХ отсутствуют какие-либо особенности. Ток очень мал, и зависимость тока от приложенного напряжения линейная. Если эту зависимость представить в виде $I \sim U^n$, то $n = 1$. При больших давлениях на ВАХ возникает область отрицательного дифференциального сопротивления S-типа. Необходимо от-

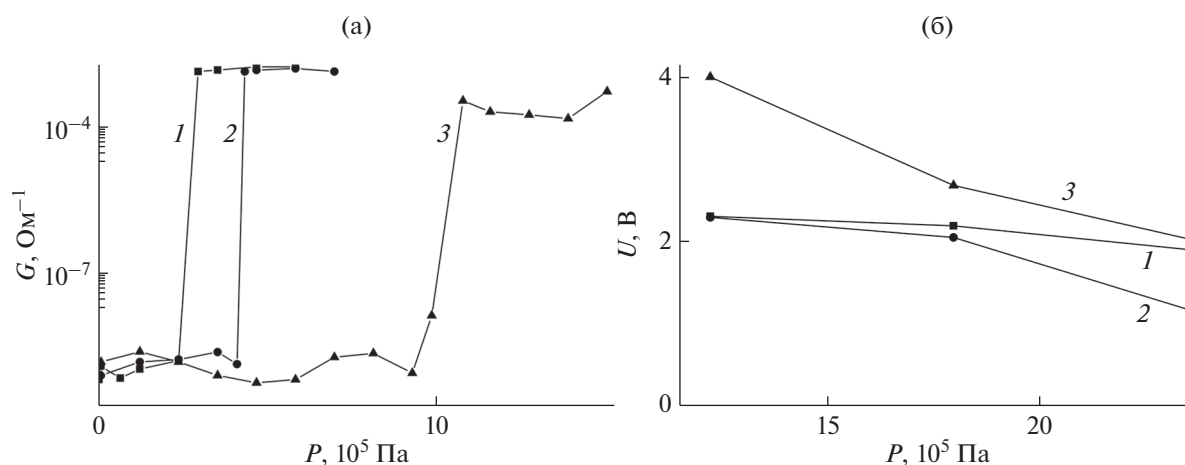


Рис. 3. Зависимость от приложенного одноосного механического давления для структуры МПМ, нижний электрод которой изготовлен из Al (1), Cu (2), Cr (3): а – проводимости; б – напряжения перехода в высокопроводящее состояние.

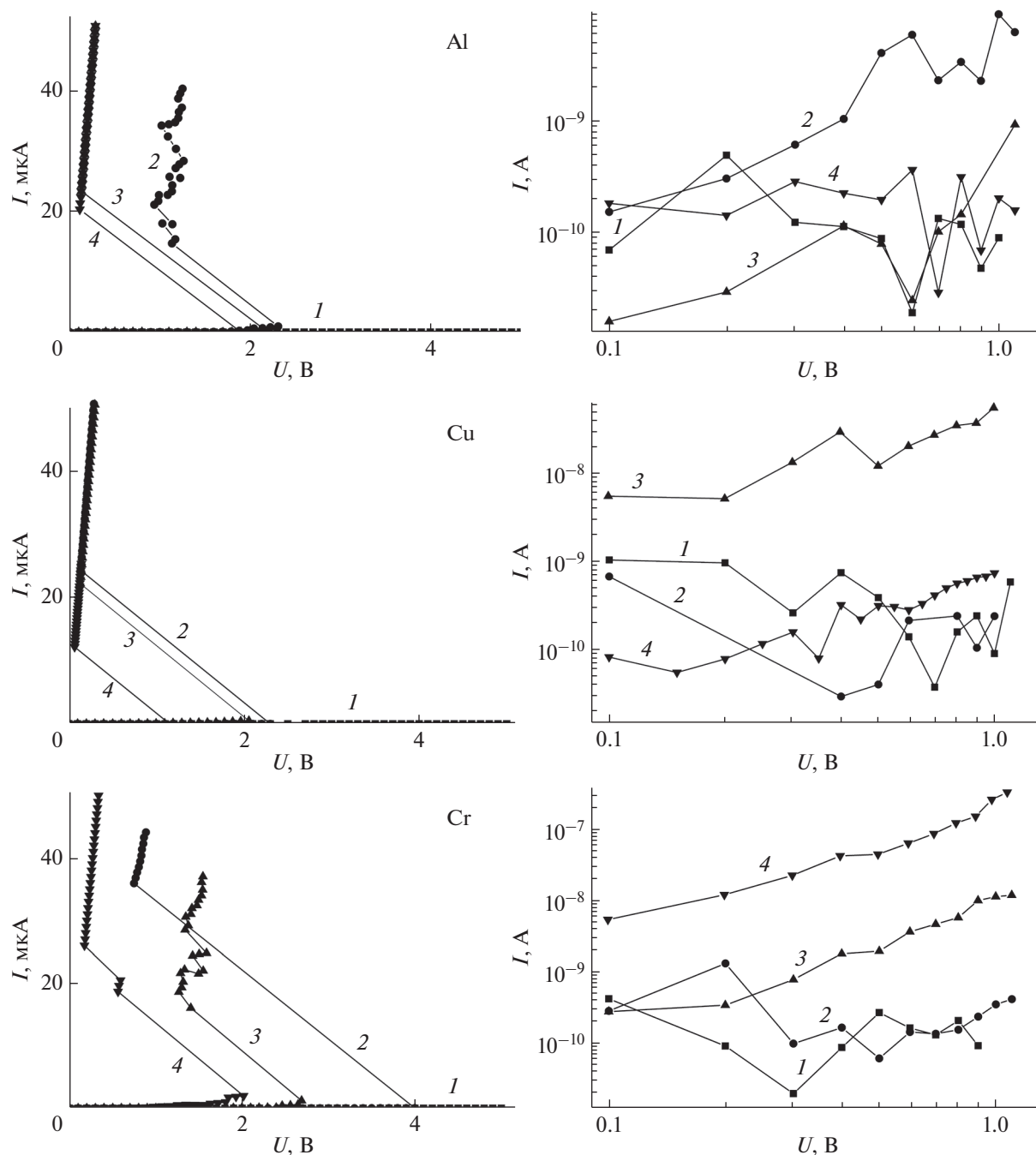


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики образцов металл/ПДФ/In в зависимости от работы выхода металла при различных давлениях: 1 – 65; 2 – 122; 3 – 180; 4 – 237 кПа. Справа представлены ВАХ в логарифмических координатах для визуализации в области малых напряжений.

метить, что чем больше давление, тем меньше $U_{\text{пор}}$ – напряжение, при котором возникает отрицательное дифференциальное сопротивление. В области отрицательного дифференциального сопротивления уменьшение сопротивления полимерных пленок превышает пять порядков, а сила тока в структуре ограничивается балластным сопротивлением.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В структурах типа металл/ПДФ/металл транспорт носителей заряда часто ограничен объемным зарядом [16]. На границе раздела металл–полимер формируется барьер Шоттки, и перенос носителей заряда обеспечивается за счет инжекции носителей заряда из электрода в полимер. В связи с этим модель инжекционных токов яв-

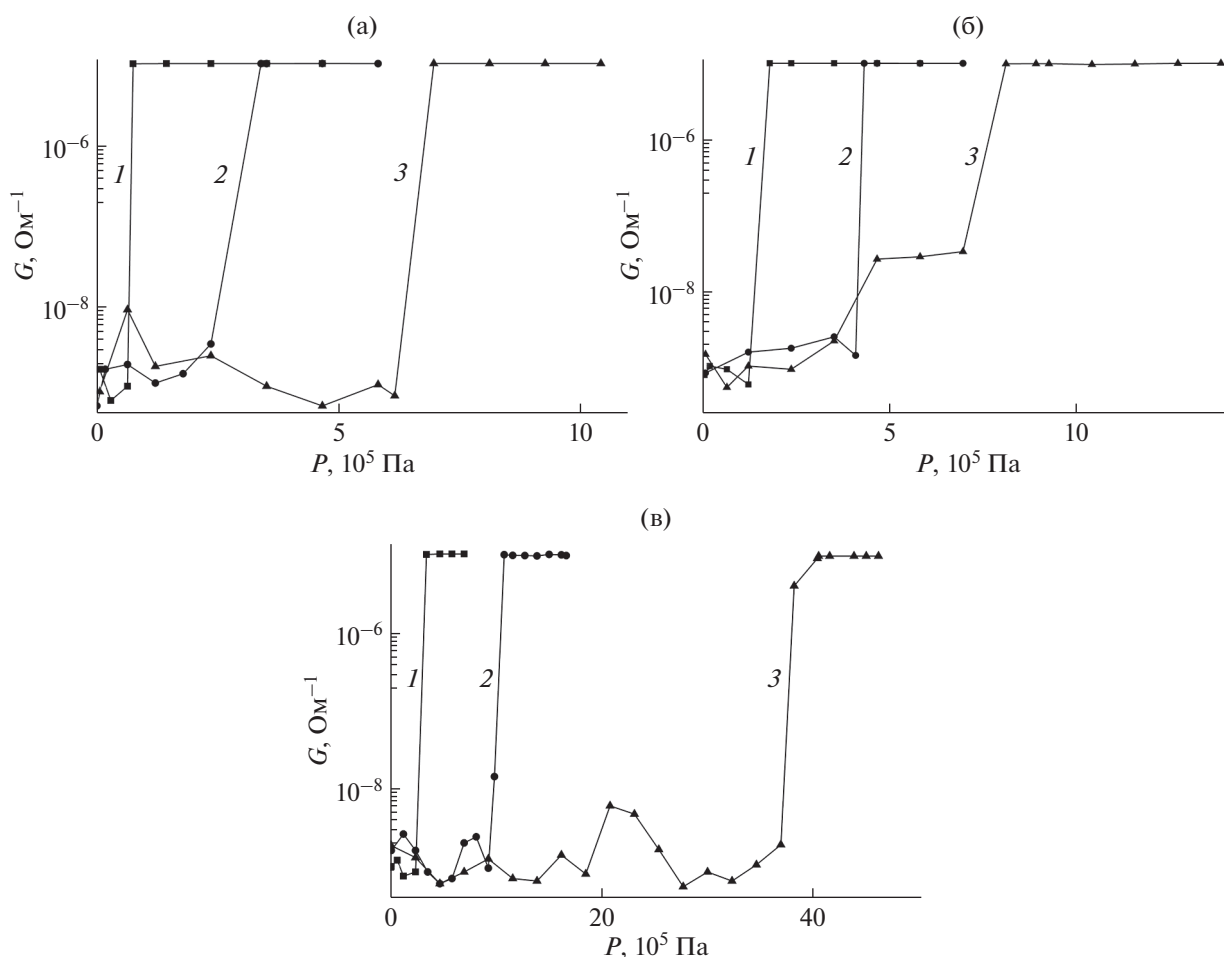


Рис. 5. Зависимость проводимости от давления для толщины полимерной пленки ~40 (1), ~280 (2), ~1300 нм (3) и материала электрода: а – Al; б – Cu; в – Cr.

ляется удобным инструментом для описания процесса переноса заряда в исследуемой структуре. В сложной системе металл/органический изолятор/металл в нестационарных условиях, вызванных одноосным давлением, изменение транспорта носителей заряда может происходить по нескольким причинам. По-видимому, наиболее существенными будут следующие: превышение концентрации инжектированных носителей заряда над концентрацией собственных носителей [17], совпадение положения квазиуровня Ферми с зоной ловушек полимерного диэлектрика [18], разрушение поверхностных электронных состояний в результате воздействия давления [19]. Таким образом, многое будет определяться изменением потенциального барьера на границе раздела в результате перестройки энергетической структуры и заполненности ловушек в полимерной пленке. Известно [20], что с увеличением глубины электронной ловушки на вольт-амперной характеристике уменьшается пороговое напряжение перехода от линейной к степенной зависимо-

сти вида $I \sim U^n$ с $n \gg 1$, и в пределе он может происходить при очень малых напряжениях. Изучение спектра ловушек в тонких пленках ПДФ термостимулированными методами позволило установить его сложность [7]. Характерным для него было наличие группы глубоких ловушек, расположенных вблизи уровня Ферми. Часто эти группы ловушек связывают с поверхностными состояниями полимера, которые влияют на формирование потенциального барьера металл–полимер. Потому потенциальный барьер в этом случае определяется не как разница между работами выхода металла (квазиуровня Ферми при наличии поля) и полимера, а как разница положений уровня Ферми металла и полимера (2), так как вблизи уровня Ферми полимера располагается зона ловушек, способная принять участие в транспорте инжектированных носителей заряда. Все это может объяснить переход на вольт-амперной характеристике к участку с $n \gg 1$ при достижении $U_{\text{пор}}$ сразу после начального линейного участка.

Недавние исследования [21] показали, что при изменении толщины полимерной пленки изменяется энергия активации ловушек. Закономерности этого изменения зависят от надмолекулярной структуры объекта. Поэтому важно изучить влияние давления на проводимость полимерной пленки при разной ее толщине. Известно, что зарядовая неустойчивость в пленках несопряженных полимеров возникает при условии, что толщина пленки должна быть меньше некоторой критической. Эту критическую толщину связывают с глубиной проникновения поверхностного заряда в полимерную пленку. Поэтому в настоящей работе были проведены дополнительные измерения проводимости пленок разной толщины в зависимости от приложенного давления (рис. 5). Были выбраны три толщины. Толщина 40 нм представляет интерес, так как согласно [22] при такой толщине надмолекулярное строение имеет глобулярную структуру. При толщинах более 100–200 нм в пленке формируется надмолекулярная структура, которая представляет собой агрегаты с размерами, значительно превышающими отдельные глобулы. В связи с этим были изготовлены пленки толщиной ~280 нм. Толщина 1300 нм близка к граничному значению, выше которого эффекты электронного переключения в пленках ПДФ наблюдать практически невозможно.

Увеличение толщины полимерной пленки приводит к смещению $P_{\text{пор}}$ в сторону больших значений. Если для алюминиевого и медного электродов увеличение составляет приблизительно 10 раз, то для образца с хромовым электродом — более чем два порядка. Данные рис. 5 подтверждают ранее сделанный вывод о том, что увеличение эффективной работы выхода электрода приводит к росту порогового давления. Чем больше толщина пленки, тем больше эта зависимость. Особенно это заметно в случае хромового электрода, который характеризуется наибольшей эффективной работой выхода по сравнению с тремя использованными металлами.

Таким образом, установлено, что эффективная работа выхода электрода существенным образом влияет на пороговые характеристики электронного переключения в структуре металл/полимер/металл, индуцированного давлением. Чем больше эффективная работа выхода металла, тем выше пороговое давление, необходимое для переключения структуры МПМ в высокопроводящее состояние. Если говорить о возможности применения явления зарядовой неустойчивости, индуцированной давлением, то, выбирая подходящую пару полимер–металл, можно задавать необходимое давление для срабатывания электронного устройства.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа была выполнена в рамках гранта развития ЦКП (соглашение № 05.621.21.0033).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лачинов А.Н., Корнилов В.М., Загуренко Т.Г. // ЖТФ. 1999. Т. 69. № 3. С. 85.
2. Wang X., Parrish K.D., Malen J.A., Chan P.K.L. // Sci. Rep. 2015. V. 5. P. 16095. <https://doi.org/10.1038/srep16095>
3. Lee J.S., Lee S., Noh T.W. // Appl. Phys. Rev. 2015. V. 2. P. 031303. <https://doi.org/10.1063/1.4929512>
4. Лачинов А.Н., Воробьева Н.В. // УФН. 2006. Т. 176. № 12. С. 1249. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0176.200612a.1249>
5. Лачинов А.Н., Корнилов В.М., Загуренко Т.Г., Жеребов А.Ю. // ЖЭТФ. 2006. Т. 129. Вып. 4. С. 728.
6. Юмагузин Ю.М., Корнилов В.М., Лачинов А.Н. // ЖЭТФ. 2006. Т. 130. № 2. С. 303.
7. Накаряков А.С., Лачинов А.Н., Пономарев А.Ф., Цеплин Е.Е., Антипин В.А. // ФТТ. 2011. Т. 53. В. 12. С. 2397. <https://doi.org/10.1134/S1063783411120171>
8. Lutsyk P., Janus K., Sworakowski J., Kochalska A., Nespurek S. // Chem. Phys. 2012. V. 404. P. 22. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2012.01.020>
9. Никитенко В.Р. Нестационарные процессы переноса и рекомбинации носителей заряда в тонких слоях органических материалов. М.: НИЯУ МИФИ, 2011. 316 с.
10. Sworakowski J., Lipiński J., Janus K. // Organic Electronics. 2016. V. 33. P. 300. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2016.03.031>
11. Юсупов А.Р., Рахмеев Р.Г., Лачинов А.Н., Калимуллина Л.Р., Накаряков А.С., Бунаков А.А. // ФТТ. 2013. Т. 55. Вып. 7. С. 1392. <https://doi.org/10.1134/S1063783413070342>
12. Musa I., Eccleston W. // Thin Solid Films. 1999. V. 343–344. P. 469. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(98\)01661-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)01661-7)
13. Салазкин С.Н. // Высокомолекулярные соединения. Б. 2004. Т. 46. С. 1244.
14. Закревский В.А., Ионов А.Н., Лачинов А.Н. // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. № 13. С. 89.
15. Галиев А.Ф., Лачинов А.Н., Корнилов В.М., Гадиев Р.М. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 5. С. 623. <https://doi.org/10.31857/S0367676520050099>
16. Mollinger S.A., Salleo A., Spakowitz A.J. // ACS Cent. Sci. 2016. V. 2. P. 910. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.6b00251>
17. Као К., Хуанг В. Перенос электронов в твердых телах. М.: Мир, 1984. 352 с.
18. Ениколопан Н.С., Берлин Ю.А., Бешенко С.И., Жорин В.А. // ДАН СССР. Сер. физ. хим. 1981. Т. 258. Вып. 6. С. 1400.

19. Божков В.Г. Контакты металл–полупроводник: физика и модели. Томск: Изд-во Томского гос. ун-та, 2016. 528 с.
20. Pope M., Swenberg C.E. Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers. New York–Oxford: Oxford University Press, 1999.
21. Карамов Д.Д., Ильясов В.Х., Лачинов А.Н., Галиев А.Ф., Лачинов А.А. // ФТТ. 2020. Т. 62. Вып. 8. С. 1306. <https://doi.org/10.21883/ФТТ.2020.08.49619.067>
22. Корнилов В.М., Лачинов А.Н., Карамов Д.Д., Кульвелис Ю.В. // ФТТ. 2016. Т. 58. Вып. 5. С. 1030. <https://doi.org/10.1134/S1063783416050115>

Effect of the Electrode Material on Electronic Switching in the Metal/Polymer/Metal Structure

A. F. Galiev^{1,*}, A. A. Lachinov¹, D. D. Karamov¹, A. N. Lachinov¹, A. R. Yusupov², M. F. Kian²

¹*Institute of Molecule and Crystal Physics of Ufa Federal Research Center RAS, Ufa, 450054 Russia*

²*Bashkir State Pedagogical University, Ufa, 450008 Russia*

*e-mail: azat-red@ya.ru

The effect of reversible electronic switching of thin polymer films (40–1300 nm) into a metal-like state under the influence of low uniaxial mechanical pressure (0–240 kPa) is studied. The dependences of the critical pressure on the effective work function of electrodes, applied voltage, and polymer films thickness are studied. An increase in the effective work function is found to lead to the critical pressure growth, as well as an increase in the polymer film thickness. The results obtained are interpreted in terms of changes in the parameters of the potential barrier at the metal–polymer interface with a change in the metal work function. The size dependence of the conductivity on pressure is shown to correlate with a change in the activation energy of capture centers in a polymer film due to a change in supramolecular ordering.

Keywords: electronic switching, polymer films, effective work function, metal–polymer interface, potential barrier, atomic force microscopy, negative differential resistance.