

## МЕХАНИЗМ ПРОВОДИМОСТИ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ АЦЕТОНИТРИЛА В ПЛАЗМЕ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

М.М. АХМЕДОВ, М.К. КЕРИМОВ

Сектор радиационных исследований АН Азербайджана

370143, Баку, пр. Г.Джавида, 31а

(Поступило 17.01.96)

Экспериментально установлено, что в пленках, полученных полимеризацией ацетонитрила в плазме тлеющего разряда, лимитирующей стадией протекания тока в электрических полях  $E \leq 10^6$  В/м является термоэлектронная эмиссия Шоттки. Из полевых и температурных зависимостей темнового тока в пленках при контакте с золотыми электродами определена высота барьера на границе металл-полимер  $\phi_0 = 0,54$  эВ.

Полимеризация органических молекул в плазме газового разряда является одним из наиболее простых и доступных методов получения тонких полимерных пленок. Специфические свойства таких пленок, связанные с особенностями их структуры, привлекают пристальное внимание исследователей с точки зрения их практического применения в качестве элементов электронной техники и молекулярных преобразователей энергии [1-3]. Особый интерес в этой связи представляют электрические свойства пленок, полученных в плазме на нагреваемой подложке, когда в полимере формируются системы сопряженных связей, существенно повышающих электропроводность и фотопроводимость пленок [4]. Изучение электрических свойств этих пленок главным образом связано с выяснением особенностей переноса носителей заряда под действием приложенного электрического поля.

В настоящем сообщении представлены результаты исследования темновой проводимости пленок, полученных полимеризацией ацетонитрила в тлеющем разряде на нагреваемой подложке. Исследовались пленки, заключенные в ячейки типа "сэндвич" между двумя золотыми электродами, нанесенными методом вакуумного напыления. Выбор золотых электродов был обусловлен необходимостью устранить возможное образование оксидных слоев на границах металл-полимер, которые могут существенно исказить истинную картину электронных процессов в контактной области и затруднить однозначную интерпретацию экспериментальных данных [5].

Полимеризация ацетонитрила осуществлялась в тлеющем разряде постоянного тока  $10 \text{ А/м}^2$  при давлении мономера  $133 \text{ Па}$  в камере вакуумного поста ВУП-4, предварительно откачанной до остаточного давления  $4 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$ . Температура подложки, которая служила также нижним электродом, регулировалась с помощью нагревателя в интервале  $473\text{--}573 \text{ К}$ . В качестве подложки использовались кварцевые пластинки, предварительно тщательно промывавшиеся в ацетоне, трихлорэтилене и в дистиллированной воде. После этого на пластинку напылялся металлический электрод с последующей полимеризацией мономера и напылением верхнего электрода. Все процедуры полимеризации, нанесения верхнего и нижнего электродов, а также все электрические измерения проводились в вакууме без промежуточного контакта с воздухом. Толщина пленок контролировалась микроинтерферометром МИИ-4. Измерения полевых и температурных зависимостей темнового тока производились

в автоматическом режиме на основе компьютерного управления и обработки результатов.

На рис.1. приведена вольт-амперная характеристика пленки, полученной при температуре подложки  $553 \text{ К}$ . Как видно, эта характеристика, изображенная в двойном логарифмическом масштабе, состоит из двух линейных участков с различными наклонами. При относительно низких напряжениях  $U$  на образце наклон ВАХ приблизительно равен 1; с повышением же  $U$  значение наклона достигает  $n=1,73$ . Таким образом, в области низких напряжений ток, протекающий через образец, имеет омический характер, тогда как в области высоких  $U$  омический характер проводимости нарушается, а величина наклона ВАХ  $1 < n < 2$  указывает на то, что в данной области напряжений ток не ограничивается пространственным зарядом. Об этом же свидетельствует зависимость темнового тока от толщины пленок, полученных при одинаковой температуре полимеризации. Установлено, что зависимость величины тока от толщины пленки также описывается степенной функцией с показателем степени 1,71, т.е. опять же меньше 2-х.

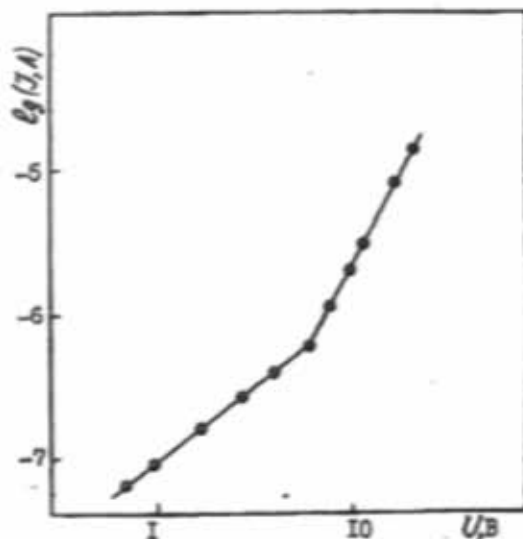


Рис.1. Вольт-амперная характеристика пленки, полученной полимеризацией ацетонитрила в плазме тлеющего разряда при температуре подложки  $553 \text{ К}$ .

Полученные зависимости тока от напряжения и толщины пленки в области относительно сильных

электрических полей однозначно свидетельствуют, что лимитирующей стадией протекания тока является не процесс переноса носителей тока, а процесс их генерации в полимере. Таким образом можно предположить, что темновой ток будет определяться либо механизмом эмиссии Шоттки, либо механизмом термополевой генерации Пула-Френкеля. В соответствии с обоими механизмами выражения для тока имеют вид [6,7]:

$$J = AT^2 \exp\left(\frac{\beta_S F^{1/2} - \phi_0}{kT}\right)$$

- для термоэлектронной эмиссии Шоттки, и

$$J = J_0 \exp\left(\frac{\beta_{PF} F^{1/2} - \phi_c}{kT}\right)$$

- для механизма Пула-Френкеля,

где  $A$  - постоянная,  $F$  - напряженность приложенного электрического поля,  $\phi_0$  - высота барьера на границе полимер-электрод,  $\phi_c$  - потенциал ионизации донора,  $\beta_S = \left(\frac{e^3}{4\pi\epsilon\epsilon_0}\right)^{1/2}$  - коэффициент Шоттки,

$\beta_{PF} = \left(\frac{e^3}{\pi\epsilon\epsilon_0}\right)^{1/2} = 2\beta_S$  - коэффициент Пула-Френкеля.

Таким образом, в соответствии с приведенными формулами оба механизма предполагают линейную зависимость тока от квадратного корня величины напряженности электрического поля. Как видно из рис. 2 экспериментальные данные, полученные из наших измерений хорошо описываются в координатах  $\lg J - U^{1/2}$ , приведенных для различных температур измерения. Значения параметра  $\beta$ , рассчитанные по наклону этих зависимостей приведены в таблице 1.

Таким образом, в соответствии с приведенными формулами оба механизма предполагают линейную зависимость тока от квадратного корня величины напряженности электрического поля. Как видно из рис. 2 экспериментальные данные, полученные из наших измерений хорошо описываются в координатах  $\lg J - U^{1/2}$ , приведенных для различных температур измерения. Значения параметра  $\beta$ , рассчитанные по наклону этих зависимостей приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Экспериментальные значения параметра  $\beta$  в сопоставлении с расчетными в моделях Шоттки и Пула-Френкеля.

Температура образца, К	Значение параметра $\beta$ (эВ.м <sup>1/2</sup> В <sup>1/2</sup> )		
	эксперимент.	расчетное, $\beta_S$	расчетное, $\beta_{PF}$
314	1,67·10 <sup>-5</sup>	1,65·10 <sup>-5</sup>	3,30·10 <sup>-5</sup>
350	1,68·10 <sup>-5</sup>		
393	1,73·10 <sup>-5</sup>		

Видно, что экспериментальная величина  $\beta$  ближе к значению параметра  $\beta_S$ , описывающего механизм Шоттки. Однако, разница между величинами  $\beta_S$  и  $\beta_{PF}$  тем не менее не столь существенная, чтобы, основываясь только на этих данных, однозначно утверждать о соответствии характера протекания тока в полимеризованном в плазме ацетонитриле механизму термоэлектронной эмиссии Шоттки.

Из приведенных формул видно, что величина тока термоэлектронной эмиссии зависит от работы выхода электрона из металла; другими словами, величина

тока зависит от материала электрода. Кроме того, если ток определяется эмиссией Шоттки, то в зависимости от разности работ выхода материалов соответствующих электродов изменение полярности электродов должно обуславливать сдвиг ВАХ на несколько порядков величины. Действительно, в образце с асимметричной электродной системой, содержащей один золотой и один алюминиевый контакты, наблюдается асимметричная ВАХ, характерная для механизма эмиссии Шоттки.

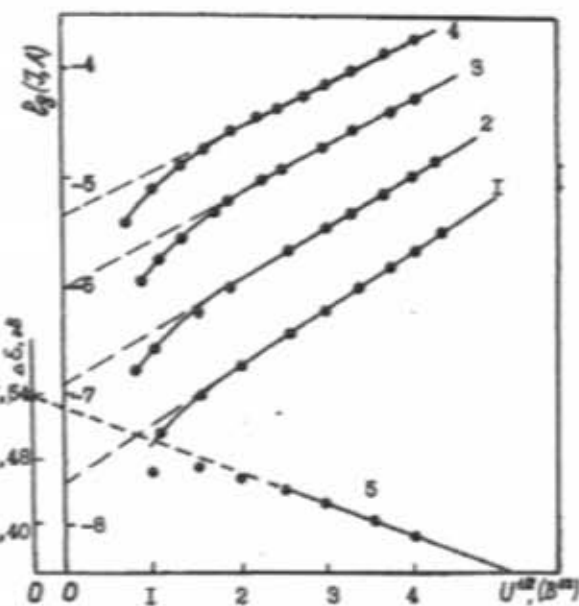


Рис. 2. Зависимости темнового тока (1-4) и энергии активации (5) от  $U^{1/2}$ : 1 - 314 К; 2 - 350 К; 3 - 394 К; 4 - 423 К.

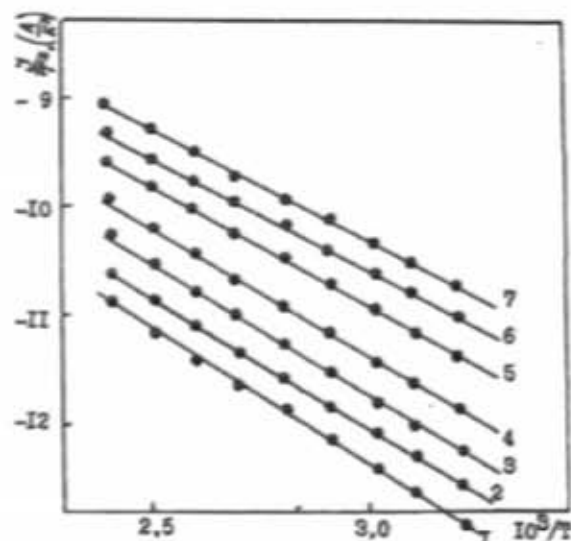


Рис. 3. Температурные зависимости величины  $J/T^2$  при  $U=0,0$ В(1); 1В(2); 2В(3); 4В(4); 8В(5); 12В(6); 16В(7).

Наличие данного механизма подтверждается также исследованием температурных зависимостей темнового тока при различных напряжениях на образце. Из данных, приведенных на рис. 3 следует, что с повышением приложенного к образцу электрического

напряжения наклон зависимостей  $\lg(J/T^2) - 10^3/T$  уменьшается. Это означает уменьшение энергии активации проводимости пленок с ростом напряжения на образце. В соответствии с механизмом Шоттки, изменение энергии активации должно быть пропорционально  $U^{1/2}$ . Проверка этого положения показывает, что зависимость энергии активации от напряжения действительно имеет вид прямой, представленной в координатах  $(\Delta\epsilon; U^{1/2})$ , которая показана на рис. 2. Экстраполяцией этой зависимости к нулевому напряжению можно определить высоту барьера на границе полимер-золото, которая составила 0,54 эВ.

Уравнение тока для механизма Шоттки показывает, что при нулевом значении напряжения на образце энергия активации темного тока равна высоте барьера, сформированного на границе полимер-металл. Таким образом, измеряя зависимость  $\lg J =$

$=f(U^{1/2})$  при различных температурах и экстраполируя эту зависимость к нулевому напряжению, можно определить значение тока при  $U=0$ . Температурная зависимость темного тока при нулевом напряжении на образце приведена на рис. 3. Энергия активации, найденная по наклону этой зависимости, равна 0,54 и определяет действительную высоту барьера на границе полимер-металл. Отметим, что найденная высота барьера совпадает с величиной, определенной выше из полевых зависимостей темного тока.

Приведенные результаты позволяют сделать заключение, что проводимость в пленках, полученных полимеризацией ацетонитрила в плазме глосного разряда на нагреваемой подложке, по крайней мере в температурной области 300-420 К, определяется механизмом термоэлектронной эмиссии Шоттки.

- [1] В.С. Мыльников. Фотопроводимость полимеров. Л. Химия, 1990, гл.5, с. 215.  
 [2] N. Inagaki, K. Mitsuuchi. J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed., 1984, v. 22, № 6, p. 6301.  
 [3] T. Murata, Y. Ohara. Jap. J. Appl. Phys., 1986, v. 25, № 1, p. 53.  
 [4] Ж.Симон, Ж.-Ж. Андре. Молекулярные полупро-

- водники. М., Мир, 1988, гл. 5, с. 286.  
 [5] G. Guastavino, H. Carchano, A. Bui. Thin Solid Films, 1975, v. 27, № 2, p. 225.  
 [6] К. Као, В. Хуанг. Перенос электронов в твердых телах. М., Мир, 1984, т. 1, с. 350.  
 [7] B. Thomas, P. Krishna, S. Jayalekshmi. J. Phys. D.: Appl. Phys., 1988, v. 21 № 2, p. 503.

M.M. Əhmədov, M.K.Kərimov

#### ALOVSUZ BOŞALMA PLAZMASINDA ASETONİTRİLİN POLİMERLƏŞMƏSİNDƏN ALINAN TƏBƏQƏLƏRİN KEÇİRİCİLİK MEXANİZMİ

Təcrübə olaraq müəyyunlaşdırılmışdır ki, asetonitrilin alovuz boşalma plazmasında polimerləşməsindən alınan nazik təbəqələrdən cərəyanın keçməsi, elektrik sahəsinin  $\sim 5 \cdot 10^6$  B/cm -dən böyük qiymətlərində Şottki termoelektron emissiyası ilə hədəflənir. Şottki mexanizminin üstünlük təşkil etməsi müxtəlif elektrodlar sistemindən istifadə etməklə təsdiq olunur. Təbəqənin qızıl elektrodlarla kontaktı halında qaranlıq cərəyanın sahədən və temperaturdan asılılıqlarından metal - polimer sərhəddində baryerin hündürlüyü təyin edilmişdir ( $\phi \approx 0,54$  eV).

M.M. Akhmedov, M.K. Kerimov

#### CONDUCTIVITY MECHANISM OF FILMS OBTAINED POLYMERIZATION OF ACETONITRILE IN GLOW DISCHARGE PLASMA.

It is experimentally established that in films obtained by the glow discharge polymerization acetonitrile the limiting stage of current flow at fields above  $\sim 5 \cdot 10^6$  B/cm is a Schottky thermoelectron emission. The dominance of the Schottky mechanism is confirmed by the use of dissimilar - electrode configuration. The barrier height ( $\phi \approx 0,54$  eV) in the metal - polymer interface from dark current dependence on voltage and temperature in the films at contact with Au - electrodes is determined.

Редактор: P.P. Гусейнов