

Halina KURCZEWSKA *, Józef ŚWIĄTEK **

Cienkie warstwy polimerowe.

Część II — Przewodnictwo elektryczne cienkich warstw niektórych polimerów otrzymywanych metodą wyładowania jarzeniowego

STRESZCZENIE

Badano elektryczne przewodnictwo cienkich warstw wielkocząsteczkowych dielektryków organicznych otrzymanych w wyniku wyładowania jarzeniowego w parach takich monomerów jak styren i 1,3,5 trójmetylobenzen. Pomiarów wykonano w dwóch przedziałach temperatur: 145—188 K i 295—370 K. Badania wskazują na dominujący wpływ, w zakresie niskich temperatur, mechanizmu tunelowego przewodnictwa elektrycznego przez zależną od napięcia barierę. Natomiast w grubszych i w wyższych temperaturach stwierdzono obecność prądów organicznych nabojem przestrzennym.

1. Wstęp

Cienkie warstwy polimerowe otrzymywane metodą wyładowania jarzeniowego w parach monomeru wywołują na całym świecie ciągle wzrost zainteresowania, bowiem ich specyficzne właściwości fizyczne i chemiczne wskazują na szerokie możliwości zastosowania ich w technice, a w szczególności w nowoczesnym przemyśle elektronicznym. Ta metoda otrzymywania jest szczególnie przydatna do wytwarzania cienkich warstw o jednorodnej grubości, pozbawionych dziur i ściśle przylegających do podłoża. Szczególnie interesujące spośród wszystkich właściwości cienkich warstw dielektryków są ich właściwości elektryczne.

Transport nośników ładunku przez warstwy stałych dielektryków i wysokooporowych półprzewodników jest kontrolowany przez zjawiska zachodzące na powierzchni dielektryka (w obszarze przyelektrodowym) oraz przez zjawiska zachodzące w jego objętości. Pierwsze z nich związane są z zimną emisją nośników ładunku [1—12] oraz pojawieniem się emisji polowej opisanej przez mechanizm Richardsona — Schottky'ego

* Instytut Fizyki Politechniki Łódzkiej

** Instytut Fizyki Wyższej Szkoły Pedagogicznej w Częstochowie

[13—20]. Tunelowe przechodzenie elektronów przez warstwę dielektryka od jednej elektrody do drugiej, możliwe jest dla dostatecznie cienkich warstw w przypadku istnienia kontaktu zaporowego na granicy metal — izolator i tylko w niskich temperaturach. Często przyjmuje się, że prąd tunelowy jest niezależny od temperatury i przy obliczeniach zakłada się, że wszystkie elektrony „tunelują” z poziomu Fermiego. Jednakże dokładniejsze rozważania [1] pozwalają stwierdzić pewną temperaturową zależność natężenia prądu tunelowego. Jest to związane z modyfikacją bariery potencjalnej, na kontakcie metal — dielektryk, przez zewnętrzne pole elektryczne. Wywołuje to zależność prawdopodobieństwa przejścia elektronu przez barierę od temperatury. Gęstość prądu tunelowego z uwzględnieniem zmiany kształtu bariery może być opisana przybliżonym równaniem:

$$J = A \cdot \exp \left[-\frac{\varnothing}{kT} \right] \cdot \exp \left\{ \left[\frac{b}{kT} + c \right] \left(\frac{U}{d} \right)^{1/2} \right\}$$

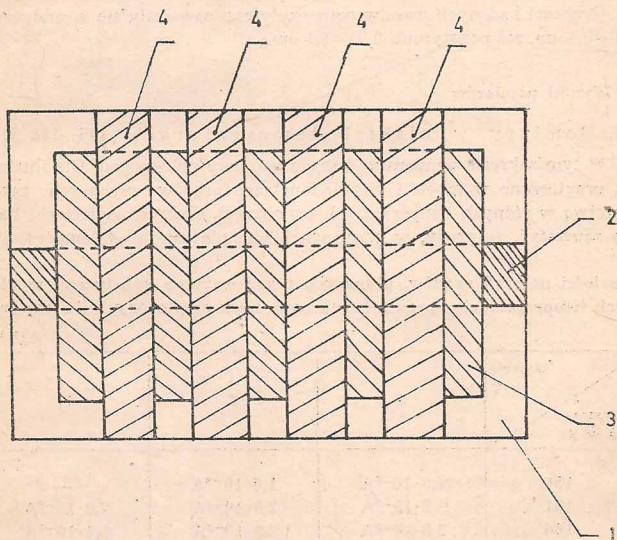
gdzie:

- \varnothing — wysokość bariery
- T — temperatura w skali Kelwina
- k — stała Boltzmana
- A, b, c — stałe
- U — napięcie przyłożone do warstwy
- d — grubość warstwy

Z powyższego równania widać, że charakterystyka prądowo-napięciowa w układzie współrzędnych $\ln J = f(U)^{1/2}$ jest liniowa podobnie jak w mechanizmie Richardzona-Schottky'ego, co utrudnia ich rozróżnienie. Można jednak znaleźć granicę zwaną temperaturą krytyczną, rozdzielającą obszar temperatury na część, w której decydujący wpływ na transport nośników ładunku ma prąd tunelowy oraz na część w której dominuje efekt Richardzona-Schottky'ego. Przy znacznych natężeniach pól elektrycznych i wyższych temperaturach występowanie efektu tunelowego jako głównego mechanizmu przewodnictwa elektrycznego jest mało prawdopodobne, ponieważ większą rolę zaczyna odgrywać emisja polowa związana z obniżeniem bariery potencjału na kontakcie metal-dielektryk pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego. Przy dalszym wzroście natężenia pola i większych grubościach warstw efekty przyelektrodowe w coraz mniejszym stopniu wpływają na przewodnictwo elektryczne warstwy, a transport nośników ładunku przez warstwę jest w coraz większym stopniu kontrolowany przez efekty objętościowe tj. np. przez przepływ prądów ograniczonych nabojem przestrzennym [32—36] oraz przez mechanizm Poole'a-Frenkel'a [14—16, 21—31].

2. Przygotowanie warstw do pomiaru ich właściwości elektrycznych oraz sposób wykonania pomiarów

Na oczyszczonej powierzchni izolującego podłoża ze szkła, kwarcu lub miki naparowano w próżni rzędu 10^{-5} mm Hg dolną elektrodę ze złota (rys. 1). Na tak uzyskane podłoże nanoszono w procesie wyładowania jarzeniowego w parach monomeru, warstwę polimeru a następnie naparowywano górną elektrodę z aluminium lub złota. W celu uzyskania większej ilości próbek otrzymanych w tych samych warunkach, nanoszono po kilka górnych elektrod na każdej warstwie. Na rys. 1 pokazano próbkę przygotowaną do pomiaru. Metodę i warunki otrzymywania warstw oraz aparaturę do tego celu użytą, szczegółowo opisano w poprzedniej pracy [37].



Rys. 1. Schemat próbki przygotowanej do pomiarów właściwości elektrycznych:
1 — podłoże, 2 — dolna elektroda, 3 — badana warstwa, 4 — górna elektroda

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań właściwości elektrycznych cienkich warstw polimeryzowanych z par styrenu i 1,3,5 trójmetylobenzenu (mezytylenu).

Pomiary zależności natężenia prądu płynącego przez warstwę od napięcia przyłożonego do elektrod przeprowadzono w przedziałach temperatur: 145—188 K oraz 295—370 K. Pomiary w niskich temperaturach przeprowadzono w kriostacie. Ustalenie temperatury następowało na skutek uzyskiwania równowagi cieplnej w układzie złożonym z chłodnicą umieszczoną w ciekłym azocie, stolika pomiarowego z próbką i grzejnika. Zmieniając natężenie prądu w obwodzie grzejnika można było regulować temperaturę próbki. Do pomiarów w temperaturach wyższych od pokojowej próbkę umieszczono w metalowej komorze na stoliku z grzejnikiem elektrycznym. Do ogrzewania używano zbudowanego w Instytucie Fizyki Politechniki Łódzkiej układu sterowanego elektronicznie, zapewniającego zarówno liniowy wzrost temperatury, jak i jej dobrą stabilizację.

Grubości badanych warstw polimezylenu zawierały się w granicach 0,1—0,4 μm , zaś polistyrenu 0,05—0,1 μm .

3. Wyniki pomiarów

3.1. Pomiary w niskich temperaturach 145—188 K

W tym zakresie temperatur badano warstwy polistyrenu. Dla ilustracji przytoczono w tabeli 1 wartości natężeń prądów płynących przez warstwę w różnych temperaturach przy trzech różnych napięciach. Łatwo zauważyć, że prądy, w granicach błędu, nie zależą od temperatury.

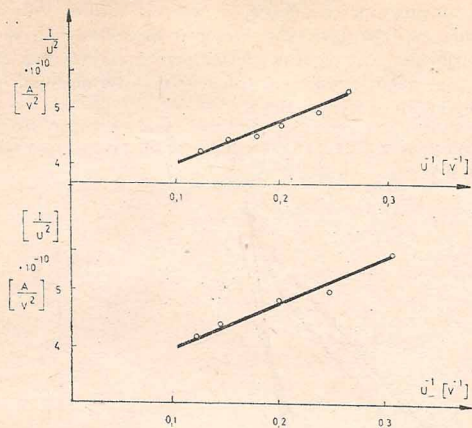
Wartości natężeń prądów, płynących przez warstwę polistyrenu w różnych temperaturach i przy różnych napięciach przyłożonych do warstwy

Tabela 1

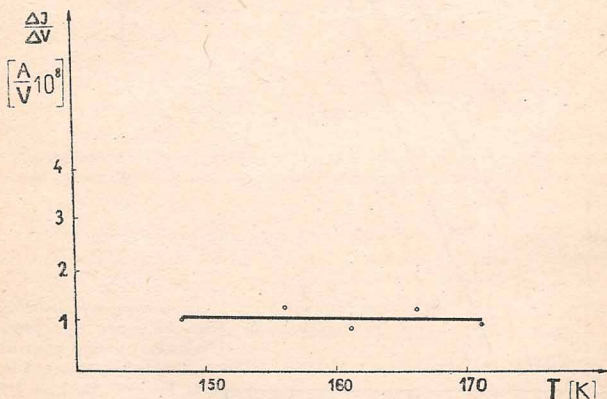
Temperatura w K	Napięcie w V		
	2	6	10
156	$2,5 \cdot 10^{-9}\text{A}$	$1,6 \cdot 10^{-8}\text{A}$	—
161	$5 \cdot 10^{-9}\text{A}$	$2,8 \cdot 10^{-8}\text{A}$	$7,0 \cdot 10^{-8}\text{A}$
166	$2,5 \cdot 10^{-9}\text{A}$	$2,0 \cdot 10^{-8}\text{A}$	$5,4 \cdot 10^{-8}\text{A}$
172	$9,4 \cdot 10^{-10}\text{A}$	$1,8 \cdot 10^{-8}\text{A}$	$6,2 \cdot 10^{-8}\text{A}$
188	$5 \cdot 10^{-10}\text{A}$	$1,6 \cdot 10^{-8}\text{A}$	$4,4 \cdot 10^{-8}\text{A}$ *

Jeżeli z tak otrzymanych pomiarów wykreślić charakterystyki prądowo-napięciowe w układzie Fowlera — Nordheima tj. zależności: $\lg \frac{J}{U^2} =$

$=f\left(\frac{1}{U}\right)$, to dla różnych temperatur otrzyma się proste, z których dwie pokazano na rys. 2. Zależność przewodnictwa badanej warstwy $\frac{\Delta J}{\Delta U}$ od temperatury ilustruje rys. 3.



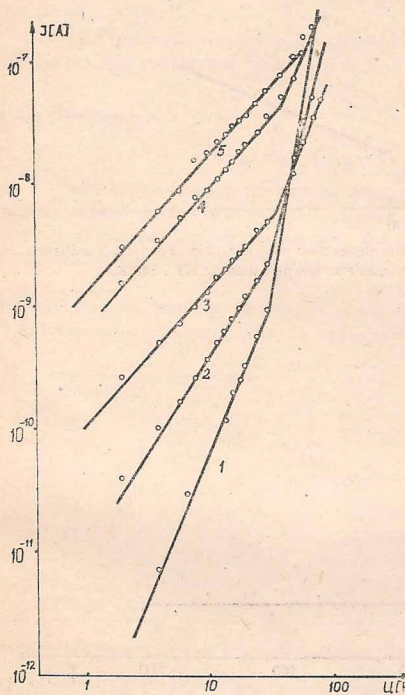
Rys. 2 Charakterystyki prądowo-napięciowe w układzie Fowlera-Nordheima dla warstwy polistyrenu otrzymane w temperaturach: 172 i 188 K.



Rys. 3 Zależność przewodnictwa elektrycznego warstwy polistyrenu od temperatury.

Wyniki pomiarów przewodnictwa elektrycznego, które w zakresie niskich temperatur nie jest aktywowane termicznie pozwalają przypuszczać, że w badanym zakresie temperatur i pól elektrycznych dominującym mechanizmem przewodnictwa elektrycznego badanej warstwy jest mechanizm tunelowy przez zależną od napięcia barierę. Potwierdzeniem tego jest liniowość charakterystyk prądowo-napięciowych w układzie Fowlera-Nordheima oraz oszacowana temperatura krytyczna określająca stan równowagi między procesem tunelowym a termoemisją ponad barierą potencjału, która wynosi 190 K.

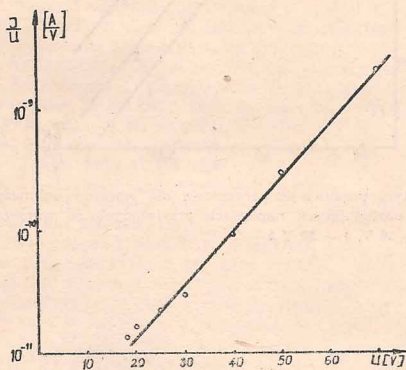
3.2. Pomiary w zakresie temperatur wyższych od pokojowej



Rys. 4 Charakterystyki prądowo-napięciowe dla warstwy polimezytylenu o grubości 0,4 μm w temperaturach: 1 — 295 K, 2 — 302 K, 3 — 316 K, 4 — 322 K, 5 — 337 K.

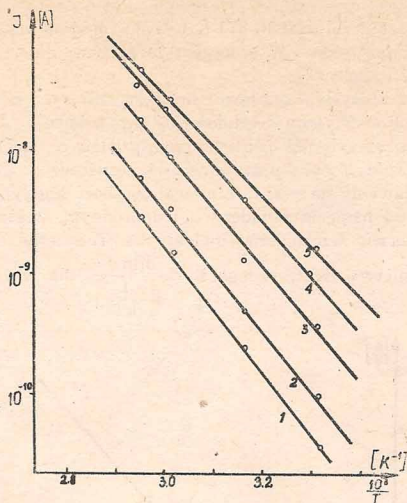
W zakresie temperatur 295—370 K badano zarówno warstwy polistyrenu, jak i polimezylenu. W pracy przytoczono wyniki reprezentatywne dla większości warstw.

Kształt charakterystyk prądowo-napięciowych (rys. 4) otrzymanych dla warstwy polimezylenu o grubości 0,4 μm wskazuje na występowanie, w pewnym zakresie pól elektrycznych, prądów ograniczonych ładunkiem przestrzennym. To przypuszczenie jest potwierdzone również przez wykres przedstawiony na rys. 5. Liniowa zależność logarytmu przewodnictwa próbki od napięcia świadczy o jednorodnym rozkładzie gęstości pułapek w przerwie wzbronionej dielektryka. Termiczne energie aktywacji przewodnictwa elektrycznego $E_a = \frac{d(\ln J)}{d\left(\frac{1}{kT}\right)}$, dla wyżej wymienio-

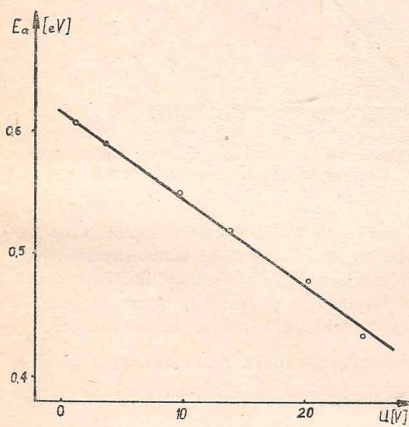


Rys. 5 Zależność logarytmu przewodnictwa elektrycznego warstwy polimezylenu od napięcia przyłożonego do warstwy (temperatura pomiaru 295 K).

nej warstwy mezytyleu obliczono, dla kilku wartości napięć, z nachylenia prostych przedstawionych na rys. 6. Wartości termicznych energii aktywacji w funkcji napięcia przyłożonego do warstwy ilustruje rys. 7. Ta informacja potwierdza występowanie w badanej warstwie pułapek o rozkładzie energetycznym w przybliżeniu jednorodnym, których gęstość na jednostkę energii można obliczyć znając nachylenie prostej $\frac{\Delta E_a}{\Delta U}$ przedstawionej na rys. 7. Obliczona stąd wartość σ_0 wynosi około $1,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$.



Rys. 6 Charakterystyki prądowo-temperaturowe dla warstwy polimezitylenu uzyskane przy następujących napięciach przyłożonych do warstwy: 1 — 2V, 2 — 4 V, 3 — 10 V, 4 — 20 V 5 — 25 V.



Rys. 7 Zależność termicznej energii aktywacji przewodnictwa elektrycznego warstwy polimezitylenu od przyłożonego napięcia.

LITERATURA

1. H.T. Mann, *Basie Problems Thin Film Physics*, Wolbrugen 1965, p. 691
2. A. Nwachuku, M. Kuhn, *Appl. Phys. Letters*, **12**, 163 (1968)
3. G.G. Roberts, J.I. Polanco, *Phys. Stat. Sol (a)*, **1**, 409 (1970)
4. J.J. O'Dwyer, *J. Appl. Phys.* **37**, 599 (1966)
5. P.R. Emtage, *J. Appl. Phys.* **38**, 1820 (1967)
6. R.H. Keller, H.E. Rast, *J. Chem. Phys.* **36**, 2640 (1962)
7. R.H. Tredgold, *Proc. Phys. Soc.* **80**, 807 (1926)
8. D.J. Ben Daniel, C.B. Duke, *Phys. Rev.* **152**, 683 (1966)
9. R. Holm, *J. Appl. Phys.* **39**, 3294 (1968)
10. C.B. Duke, G.G. Kleiman, T.E. Stakelon, *Phys. Rev. B* **6**, 2389 (1972)
11. C.B. Duke, *Tunneling in Solids*, Academic, N. York (1969)
12. M.H. Kohen, *Tunneling Phys. Rev. B*, **5**, 768 (1972)
13. P.R. Emtage, J.J. O'Dwyer, *Phys. Rev. letters* **16**, 356 (1966)
14. J.G. Simmons, *Phys. Rev.* **166**, 912 (1968)
15. H. Hirose, Y. Wada, *J. Appl. Phys.* **35**, 179 (1964)
16. T.E. Hartman, J.C. Blair, R. Bauer, *J. Appl. Phys.* **37**, 2468 (1966)
17. R.I. Frank, J.G. Simmons, *J. Appl. Phys.*, **38**, 832 (1967)
18. J.C. Chung, A.C. Lilly, Jr., D.A. Lovitz, *Phys. Rev. B* **1**, 4811 (1970)
19. D.L. Pulfrey, A.H. Shousha, L. Young, *J. Appl. Phys.* **41**, 2838 (1970)
20. J. Frenkel, *Phys. Rev.* **54**, 647 (1938), *Žurn. Eksp. i Teoret. Fizyki* **12**, 1292 (1938)
21. P. Schnupp, *Phys. Stat. Sol.* **25**, 455 (1968)
22. J.G. Simmons, *Phys. Rev.* **155**, 657 (1967)
23. I.T. Johansen, *J. Appl. Phys.* **37**, 499 (1966)
24. J.R. Yeagan, H.L. Taylor, *J. Appl. Phys.*, **39**, 5600 (1968)
25. S.M. Hu, D.R. Kerr, L.V. Gregor, *Appl. Phys. Letters*, **10**, 97 (1967)
26. C.A. Mead, *Phys. Rev.* **128**, 2088 (1962)
27. H. Hirose, Y. Wada, *Japan J. Appl. Phys.* **4**, 639 (1965)
28. A.K. Jonscher, *Thin Solid Films*, **1**, 213 (1967)
29. F.A. Padovani, G.G. Sumner, *J. Appl. Phys.* **36**, 3744 (1965)
30. P.N. Murgatroyd, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **3**, 151, (1970)
31. D.F. Barbe, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **4**, 1812 (1971)
32. A. Rose, *Phys. Rev.* **97**, 1538 (1955)
33. M.A. Lampert, *Phys. Rev.* **103**, 1648 (1956)
34. R.S. Müller, *Sol. State Electronic*, **6**, 25, (1963)
35. Z. Zboiński, J. Sworakowski, *Postępy Fizyki* **6**, 713 (1970)
36. M. Kryszewski, A. Szymański, *Macromol. Rev.* **4**, 246 (1970)
37. J. Swiątek, H. Kurczewska, *Prace naukowe WSP w Częstochowie. Seria Mat.-Przyrod.*, Nr 5/1982, str. 55

THIN POLYMER LAYERS

II Electrical Conductivity Some Thin Polymer Layers Obtained by Glow Discharge Method

Summary

The electrical conductivity of thin organic polymer layers obtained by glow discharge method in vapour of styrene and 1,3,5, — trimethylbenzene has been measured. The experiment has been carry over in temperature ranges 145—188 K and 295—370 K. At low temperatures the conductivity was interpreted as tunneling through the potential barriers: In thicker layers at higher temperatures the conductivity is controlled by space charge limited currents.