

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ В СИСТЕМЕ МЕТАЛЛ–ПОЛИМЕР–ВАКУУМ

Ю. М. Юмагузин

*Башкирский государственный университет
450074, Уфа, Россия*

В. М. Корнилов, А. Н. Лачинов*

*Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра Российской академии наук
450075, Уфа, Россия*

Поступила в редакцию 23 декабря 2005 г.

Экспериментально методом полевой электронной спектроскопии исследованы энергетические распределения эмитированных электронов из металла, покрытого полимером (полидифениленфтальдом). Обнаружено значительное уменьшение работы выхода электронов для системы металл–полимер–вакуум по сравнению с чистым металлом. Анализ представленных зависимостей энергетического распределения эмитированных электронов показывает, что распределение для случая с полимером более широкое, смещено в сторону низких энергий и высокоэнергетический край немного растянут. Изучено влияние величины эмиссионного напряжения на вид энергетического распределения эмитированных электронов. Предложена модель, объясняющая значительное уменьшение эффективной работы выхода при покрытии металлического электрода полимерной пленкой.

PACS: 73.40.Ns, 73.61.Ph, 85.45.Db

1. ВВЕДЕНИЕ

В некоторых полимерах можно реализовать аномально высокий уровень проводимости без использования процедуры допирования [1]. Полимеры этой группы отличаются от традиционных электропроводящих полимеров значительно большей шириной запрещенной зоны. В некоторых из них, например в известном полидифениленфтальде (ПДФ), она достигает значения примерно 4.2 эВ [2]. В связи с этим при нормальных условиях такие полимеры, как правило, являются хорошими диэлектриками. Высокая проводимость в таких объектах наблюдается при соблюдении нескольких условий, среди которых главным является обеспечение малой, меньше определенной критической, толщины полимерного образца [3]. Явление аномально высокой проводимости в тонких полимерных пленках — одно из немногих проявлений нанoeлектронных свойств материалов, т. е. электронных свойств, присущих толь-

ко объектам пониженной размерности. Природа этого явления до сих пор неясна, несмотря на относительно большой объем различных экспериментально изученных свойств этих систем, например со сверхпроводящими электродами при гелиевых температурах [4, 5], и рутинных измерений параметров носителей заряда вблизи порога перехода в высокопроводящее состояние [6, 7]. Экспериментальные работы, из результатов которых можно было бы судить о характере распределения электронных состояний в полимерной пленке, нам не известны.

Одним из методов прямого измерения энергетического спектра электронов может быть эмиссионный метод. Известно, что можно наблюдать полевою эмиссию электронов из металлического катода, покрытого тонкой полимерной пленкой [8, 9]. В работах [10, 11] была продемонстрирована возможность полевою эмиссии из полимерной пленки, нанесенной на поверхность кремния. Эмиссия регистрировалась методом сканирующего зондового эмиссионного микроскопа. Позднее на другом виде полимеров также была обнаружена холодная эмиссия элект-

*E-mail: lachinov@anrb.ru

тронов [12].

В связи с этим в настоящей работе проведено изучение полевой эмиссии электронов из полимерной пленки, нанесенной на металлическую поверхность. Цель работы — изучение энергетического спектра эмитированных электронов и построение модели энергетической диаграммы для структуры металл–полимер–вакуум.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве полимера был выбран ПДФ [13], в котором ранее изучался переход типа диэлектрик–металл, индуцированный различными внешними воздействиями [14]. Кроме того, этот полимер удобен тем, что он является термостойким с температурой размягчения свыше 400°C , хорошо растворимым в органических растворителях и обладает высокими пленкообразующими свойствами.

Для изготовления острий, на которых в дальнейшем наносилось полимерное покрытие, использовалась поликристаллическая вольфрамовая проволока диаметром 0.08 мм с преимущественной ориентацией (011) кристаллитов в направлении ее вытягивания. Из этой же проволоки изготавливалась дужка для крепления и прогрева острия при пропускании через нее тока. Острие изготавливалось методом электрохимического травления в насыщенном водном растворе щелочи КОН. Радиус кривизны острия не превышал 1 мкм. Полученное острие промывалось в дистиллированной воде и переносилось в аналитическую камеру сверхвысоковакуумной установки путем шлюзования. Поверхность вольфрамового катода очищалась до атомарной чистоты методом импульсного термического нагрева в условиях сверхвысокого вакуума.

Полимер наносился на вольфрамовое острие из раствора в циклогексаноне методом окунания. Оценка толщины покрытия на острие дает примерное значение 25–50 нм.

Для исследования автоэлектронной эмиссии остриевых катодов была использована экспериментальная система, подробно описанная в работе [15]. Остаточное давление в камере, получаемое с помощью магнеторазрядного насоса, было не выше 10^{-10} Торр. Сверхвысоковакуумная камера спектрометра была снабжена системой вращения и перемещения острия с целью настройки на определенные эмитирующие участки, отображаемые на люминесцентном экране. Этот экран служил также для контроля чистоты эмитирующей поверх-

ности и регистрации эмиссионного изображения. Эмиссионная картина регистрировалась с помощью цифровой видеокамеры.

Распределение по полной энергии эмитированных электронов измерялось с помощью дисперсионного анализатора энергий. Разрешение анализатора составляло 20 мэВ, ширина диапазона измерений была 2.5 эВ. Электроны после выходной диафрагмы анализатора попадали на вход вторичного электронного умножителя ВЭУ-6, работающего в режиме счета электронов. Высокий коэффициент усиления умножителя (порядка 10^7) позволял регистрировать слабоэмитирующие участки на поверхности острия. Снятие вольт-амперных характеристик (ВАХ) проводилось как по значениям полного тока с помощью цифрового вольтметра, так и по интегральному значению энергетического распределения электронов зондового тока.

После процедуры формования полимерной пленки на поверхности вольфрамового острия образец вновь устанавливался в аналитическую камеру.

В камере полимерное покрытие подвергалось термической обработке при $T = 300^\circ\text{C}$ в условиях сверхвысокого вакуума с целью дополнительной очистки от различных примесей и, в частности, остатков растворителя в полимерной пленке. При обработке нагрев осуществлялся пропусканием электрического тока определенной плотности через дужку в течение 1 ч. Контроль и съемка эмиссионного изображения, измерение энергетического распределения электронов и ВАХ проводились аналогично описанным выше процедурам для исходной подложки.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Эмиссионная картина поверхности вольфрамового острия после термической очистки имела типичный вид для монокристалла ГЦК-структуры (рис. 1а), с центром на грани (011).

В случае применения полимерного покрытия общий размер эмиссионной картины не изменялся, но ее структура была иной (рис. 1б): она состояла из множества равномерно светящихся точек. Анализ полученного изображения показал, что влияние зернистости люминофора исключено. Можно полагать, что эмиссия не является однородной по всей поверхности, а происходит из отдельных дискретных центров, распределенных с большой плотностью по эмитирующей поверхности.

На рис. 2 представлены характеристики Фауле-

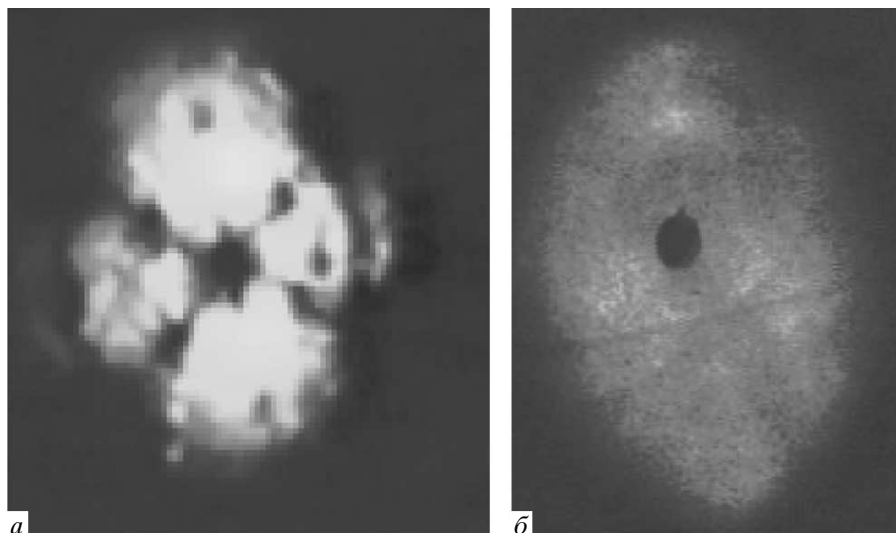


Рис. 1. Эмиссионные картины поверхности вольфрамового острия после термической очистки (а) и покрытого полимером (б). В центре изображения видна зондирующая диафрагма на аноде

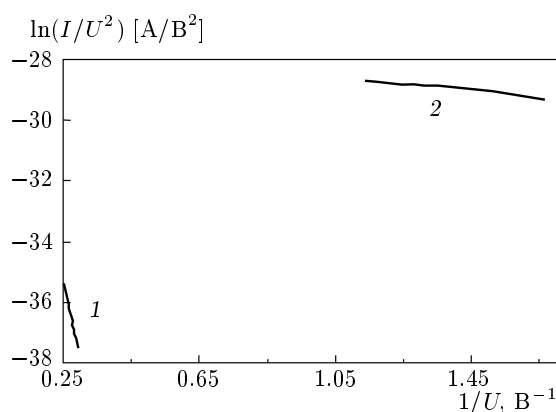


Рис. 2. Характеристики Фаулера – Нордгейма для атомарно чистого вольфрамового острия (1) и для острия с нанесенной на его поверхность полимерной пленкой (2)

ра – Нордгейма для атомарно чистого вольфрамового острия и для острия с нанесенной на его поверхность полимерной пленкой. Как правило, ВАХ Фаулера – Нордгейма используют для оценки изменения работы выхода электронов при напылении на поверхность тонкой пленки, что можно осуществить, лишь предполагая, что величина электрического поля у поверхности одинакова до и после нанесения покрытия.

Измеренные ВАХ полного тока катода с полимерным покрытием, построенные графики в координатах Фаулера – Нордгейма и проведенные расчеты от-

носительной величины электронной работы выхода катода с полимерным покрытием дают значение эффективной электронной работы выхода на порядок ниже в сравнении с вольфрамовым катодом. Задаваясь величиной электронной работы выхода для вольфрама, равной 4.5 эВ, получим значение эффективной работы выхода для полимерного покрытия, равное 0.4 эВ. Таким образом, основными экспериментальными результатами являются возникновение эмиссионного тока при пороговых величинах полей, значительно более низких, чем для металла, более стабильный ток эмиссии со всей поверхности образца и, соответственно, стабильные эмиссионные характеристики.

Типичный вид распределения эмитированных электронов по полной энергии приведен на рис. 3. За время проведения измерений эмиссионная картина для обоих случаев оставалась стабильной. Поведение энергетического распределения для металлического катода с изменением поля общеизвестно, поэтому здесь не приводится серия распределений электронов по энергиям, полученная для чисто вольфрамового острия; взято только одно распределение для сравнения с распределением для острия с полимерным покрытием.

Анализ представленных зависимостей показывает, что распределение для случая с полимером более широкое, смещено в сторону низких энергий, а высокоэнергетический край немного растянут. На рис. 3 обращает на себя внимание тот факт, что одна и

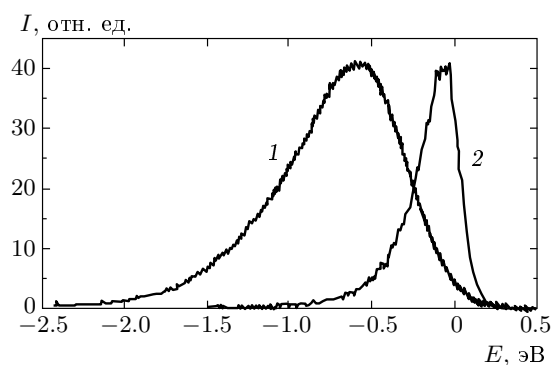


Рис. 3. Энергетические распределения электронов, эмитированных с острия с полимерным покрытием (кривая 1, $U = 1180$ В) и с чисто вольфрамового острия (кривая 2, $U = 3300$ В)

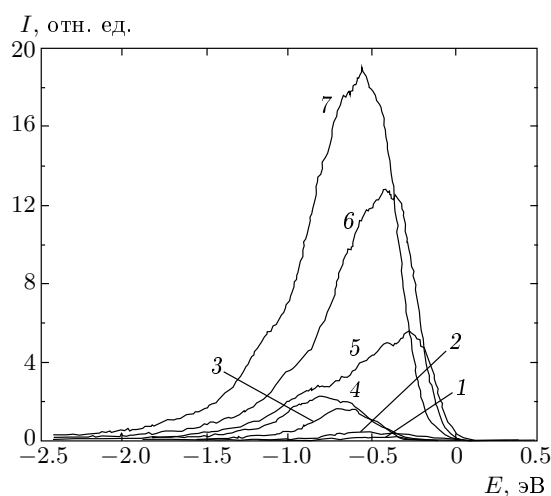


Рис. 4. Серия энергетических распределений электронов, эмитированных с острия с полимерным покрытием, при различном напряжении U эмиссии: 1 — 860 В; 2 — 900 В; 3 — 940 В; 4 — 980 В; 5 — 1020 В; 6 — 1060 В; 7 — 1100 В

та же интенсивность эмиссионного тока получается, когда к образцу с полимерным покрытием приложено поле, почти в три раза меньшее, чем к чистому металлическому катоду.

Влияние величины эмиссионного напряжения на вид энергетического распределения эмитированных электронов показано на рис. 4. Эти зависимости были измерены последовательно в течение одного программного цикла.

Спектры, полученные с покрытого полимерной пленкой острия, имеют существенные отличия от спектра чистого металлического эмиттера:

1) в области слабого эмиссионного тока при

увеличении эмиссионного напряжения наблюдается смещение максимума функции распределения в сторону высоких энергий (рис. 4, кривые 1–4);

2) при достижении эмиссионным напряжением некоторого значения начинается сдвиг кривых в сторону низких энергий (рис. 4, кривые 5–7), который часто наблюдается при полевой эмиссии полупроводящих поверхностей [16].

4. ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Интерпретация полученных экспериментальных результатов требует учета различных механизмов рассеяния электронов в полимерной пленке и выхода их в вакуум.

В работе [17] предложен механизм, объясняющий подобную трансформацию эмиссионных характеристик металлического катода при наличии на его поверхности тонкого слоя широкозонного полупроводника. В качестве примера был выбран TiO_2 с шириной запрещенной зоны 3 эВ и энергией сродства к электрону 4.5 эВ, хотя при таких параметрах это соединение можно, скорее, отнести к диэлектрикам. В качестве подложки использовалась платина с работой выхода 5.3 эВ. Сущность предложенного механизма заключается в том, что электронная эмиссия является результатом двухстадийного механизма: сначала происходит инжекция из металла в слой полупроводника, а затем возникает электронная эмиссия из поверхности полупроводника, сродство к электрону которой становится контролируемым электрическим полем E , в результате чего оно может значительно уменьшиться и даже стать отрицательным.

Использованная в настоящей работе двухслойная система имеет следующие энергетические параметры: ширина запрещенной зоны полимера около 4.2 эВ, сродство к электрону примерно 2 эВ, работа выхода электрона из вольфрама около 4.5 эВ. Такие параметры структуры не позволяют автоматически применить модель работы [17], так как в ее основе лежит возможность относительно легкого преодоления носителями заряда потенциального барьера на границе металл–диэлектрик за счет маленькой разницы между работой выхода для металла и энергией сродства к электрону для диэлектрика. Кроме того, для облегчения процесса «натекания» заряда в пленочное покрытие авторы работы [17] допускают наличие электронного донорного состояния вблизи дна зоны проводимости полупроводника.

В нашем случае такой потенциальный барьер на границе металл–полимер достигает величины около 2 эВ, и потому термоэлектронное или полевое преодоление такого барьера затруднительно. Мы предлагаем учесть специфику полимерных материалов следующим образом. Еще в работе [18] было показано, что глубокие акцепторные (или донорные) состояния могут возникать в широкозонных полимерных материалах, например типа полистирола, вследствие атомных [19] и электронных [20] релаксационных процессов, возникающих при взаимодействии избыточного заряда с полимерной молекулой. Избыточный заряд инжектируется в полимерную пленку из металлического электрода в результате диффузионного процесса. Например, как описано в работе [21], при контактировании металла и диэлектрика инжекция зарядов из металла в полимерную пленку происходит в результате выравнивания уровней Ферми. Глубина проникновения инжектированного таким образом заряда в полимерное покрытие сопоставима или больше толщины пленок, используемых в настоящем эксперименте. Наличие такого заряда может привести к изменению формы потенциального барьера на границе металл–полимер, в частности к понижению потенциального барьера и уменьшению его ширины.

В работе [22] показано, что наличием электронных состояний в середине щели полимера, индуцированных инжектированным из электрода зарядом, можно объяснить многие аномалии в переносе заряда через полимерные пленки. С учетом этих замечаний модель полевой эмиссии в структуре металл–полимер–вакуум можно представить следующим образом. Так же как и в модели работы [17], на первой стадии происходит инжекция заряда в полимер. Инжектированный заряд, в соответствии с работой [18], может индуцировать глубокие электронные состояния практически в середине щели. Присутствие этих состояний значительно увеличивает вероятность инжекции заряда из металла в полимер, так как эти состояния располагаются вблизи инжектирующего уровня металла, фактически на уровне Ферми полимера. Приложенное к системе электрическое поле приведет к дополнительному изгибу энергетических уровней и к увеличению концентрации заряда. Инжектированный заряд вызывает изгиб зон в полимерном слое, в результате чего происходит сильное понижение эмиссионного барьера, который может стать достаточно низким, для того чтобы электронам можно было эмитировать через него при более слабых полях по сравнению с чистой металлической поверхностью.

В целом величина тока и энергетический уровень эмиссии электронов определяются динамическим равновесием притока электронов и их рассеяния в полимерной пленке, зарядовым состоянием эмитирующей поверхности полимера, величиной внешнего приложенного электрического поля и интенсивностью эмиссии электронов. Соответственно, это может повлиять на распределение электронов по энергиям и вызвать нетривиальное поведение серий кривых (1–4 и 5–7) на рис. 4.

Таким образом, в рамках модифицированной модели [17] можно найти объяснение значительному уменьшению эффективной работы выхода при покрытии металлического электрода полимерной пленкой и понять характер энергетического распределения эмитированных электронов с такой поверхности. Этот подход открывает перспективы использования функциональных полимерных материалов для целей полевой эмиссионной электроники наравне с такими известными материалами, как алмазоподобные или графитсодержащие пленки.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №№ 05-02-97904-р_агидель_а, 04-02-97503-р_офи, 05-02-17321-а), а также государственного контракта № 10002-251/ОФН-05/049-064/020703-966.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Ениколопан, Ю. А. Берлин, С. И. Бешенко, и др., ДАН СССР, сер. Физ. химия **258**, 1400 (1981).
2. N. Johansson, A. N. Lachinov, S. Stafstrom et al., *Synth. Met.* **67**, 319 (1994).
3. А. Н. Лачинов, А. Ю. Жеребов, В. М. Корнилов, Письма в ЖЭТФ **52**, 742 (1990).
4. A. N. Ionov, A. N. Lachinov, M. M. Rivkin et al., *Sol. St. Comm.* **82**, 609 (1992).
5. А. Н. Ионов, А. Н. Лачинов, Р. Ренч, Письма в ЖТФ **28**, 69 (2002).
6. A. R. Tameev, A. A. Kozlov, A. V. Vannikov et al., in *Photovoltaic and Photoactive Materials — Properties, Technology and Applications*, ed. by J. M. Marshall and D. Dimova-Malinovska, NATO Science Series **80**, 285 (2002).
7. A. N. Lachinov, R. B. Salikhov, A. A. Bunakov et al., *Nonlin. Opt.* **32**, 13 (2004).
8. R. V. Latham and M. S. Mousa, *J. Phys. D* **19**, 699 (1986).

9. M. S. Mousa, *Surf. Sci.* **231**, 142 (1990).
10. В. М. Корнилов, А. Н. Лачинов, *Письма в ЖТФ* **26**, 37 (2000).
11. I. Musa, D. A. I. Munindrasdasa, G. A. J. Amaratunga et al., *Nature* **395**, 362 (1998).
12. А. Н. Ионо́в, Е. О. По́пов, В. М. Светли́чный, и др., *Письма в ЖТФ* **30**, 77 (2004).
13. С. Н. Салазкин, С. Р. Рафиков, *Изв. АН Каз. ССР, Сер. хим.* **5**, 27 (1981).
14. А. Н. Лачинов, А. Ю. Жеребов, В. М. Корнилов, *ЖЭТФ* **102**, 187 (1992).
15. Р. З. Бахтизин, В. М. Лобанов, Ю. М. Юмагузин, *ПТЭ* **4**, 247 (1987).
16. A. Modinos, in *Field, Thermoionic and Secondary Electron Emission Spectroscopy*, Plenum Press, New York (1984), p. 340.
17. Vu Thien Binh and Ch. Adessi, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 864 (2000).
18. C. B. Duke and T. J. Fabish, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 1075 (1976).
19. I. J. Austin and N. F. Mott, *Adv. Phys.* **18**, 41 (1969).
20. J. Hermanson, in *Elementary Excitations in Solids, Molecules and Atoms*, ed. by J. T. Devreese, A. B. Kunz, and T. C. Collins, Plenum Press, New York (1974), pt. B, p. 199.
21. T. J. Fabish, H. M. Saltsburg, and M. L. Hair, *J. Appl. Phys.* **47**, 940 (1976).
22. А. Н. Лачинов, В. М. Корнилов, Т. Г. Загуренко, А. Ю. Жеребов, *ЖЭТФ* **129**, 728 (2006).