

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК
ФТАЛОЦИАНИНА.

С.Д.ЛЕВИНА, Э.А.РОТЕНБЕРГ,
К.П.ЛОБАНОВА.

В связи с широким использованием тонкопленочных приборов в последнее время возрос интерес к электронным явлениям, обусловленным инжекцией носителей тока из металлов в пленки диэлектриков и высокоомных полупроводников.

Объектом нашего исследования являлись порошкообразные и монолитные с гладкой поверхностью никель и кобальт, покрытые тонкой пленкой фталоцианина (фц) того же металла. На порошках пленки получались путем химического взаимодействия металлов с парами фталонитрила в интервале температур от 250 до 400°С [1]. Как показано на рис.1, зависимость электропроводности этих систем от температуры носит полупроводниковый характер, и величина электропроводности тем больше, чем выше температура реакции синтеза.

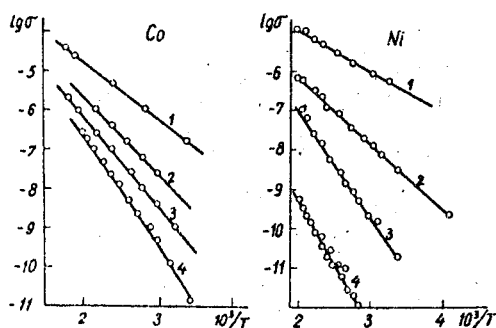


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности σ от температуры T для систем: фталоцианин кобальта /кобальт; фталоцианин никеля/ никель;
Температура приготовления системы:
1- 400°C ;
2- 350°C ;
3- 250°C ;
4- фталоцианин никеля и кобальта без металлической фазы.

Так, для систем Ni -фц/ Ni электропроводность образцов, полученных при 400° , увеличивается на семь порядков по сравнению с фц никеля без металлической фазы, для систем Co -фц/ Co электропроводность соответственно увеличивается на 4 порядка. Одновременно с ростом электропроводности наблюдается понижение энергии активации проводимости. Было обнаружено, что с повышением температуры синтеза системы происходит увеличение удельной поверхности металла за счет его разрыхления (Табл. I).

Таблица I

Удельная поверхность S порошка исходного металла и металла в системе: Ме-фц-Ме в зависимости от температуры получения.

Система		Удельная поверхность $S, \text{м}^2/\text{г}$	Толщина пленки фталодианина, см
Ni Исходный		1,5	-
Ni из системы, получен. при T^0	250	3,5	$2,1 \cdot 10^{-5}$
	350	8,0	$1,5 \cdot 10^{-5}$
	400	18,3	$6,0 \cdot 10^{-5}$
Со исходный		0,6	-
Со из системы, получен. при T^0	250	4,1	$2,1 \cdot 10^{-5}$
	400	6,8	$1,5 \cdot 10^{-5}$

В системах Ni - фц/удельная поверхность исходного металла составляла $1,5 \text{ M}^2/\text{г}$, а у образца, синтезированного при 400° , поверхность металлического остатка после отгонки фц равнялась $18,3 \text{ M}^2/\text{г}$. Одновременно с разрыхлением поверхности металла происходит утоньшение пленки образующегося на нем фц в среднем от порядка 10^{-5} см до 10^{-6} см . При этом изменяется и структура пленки.

Поскольку в описанных системах пленки фц весьма тонки, то естественно было предположить, что инъекция носителей тока из металла в пленку может быть легко обнаружена. Особенно четко это явление наблюдалось в каталитических опытах [2]. В реакции окисления кумола газообразным кислородом в гидроперекись при 100°C было показано (рис. 2), что самым сильным каталитическим действием обладают системы, состоящие из порошкообразных металлов, покрытых пленкой фц (III); значительно слабее действует фц металла (II), и, наконец, сам металл практически не катализирует реакции (I), так как поверхность его в условиях опыта пассивируется кислородом.

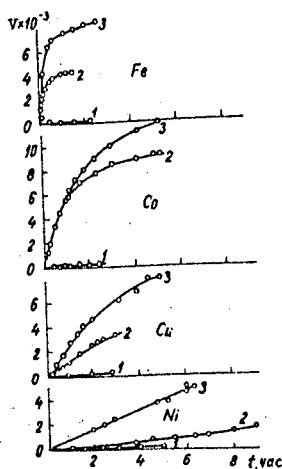


Рис.2. Кинетические кривые каталитического окисления кумола (V - количество кислорода, поглощенного на м^2 поверхности катализатора).

Системы катализаторов:

I-порошкообразный металл;

II-фталочианин металла;

III-порошкообразный металл, покрытый пленкой фталочианина.

Таким образом, можно заключить, что в описанной реакции увеличение каталитического эффекта наших систем происходит за счет инжекции электронов из металла в пленку фц, которая защищает поверхность металла от окисления.

Для более глубокого выяснения механизма процессов, протекающих в изучаемых нами системах Me-фц/Me , была исследована работа выхода электрона (р.в.э.) в зависимости от температуры синтеза этих систем [3]. На рис.3 показан ход изменения р.в.э. на различных образцах.

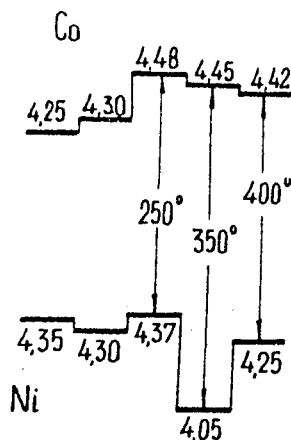


Рис.3. Ход изменения работы выхода электрона у систем Co-фц/Co и Ni-фц/Ni в зависимости от температуры их синтеза.

Верхний график относится к системам Co-фц/Co ; нижний - к системам Ni-фц/Ni . Определение р.в.э.

велось конденсаторным методом путем измерения контактной разности потенциала наших образцов против вибрирующего электрода сравнения. Для вибрации электрода применялось специальное устройство, позволяющее возбуждать автоколебания с постоянной амплитудой, что обеспечивало стабильность измерений. Как видно из графика, р.в.э. металлических никеля и кобальта соответственно равны 4,35 и 4,25 эв.; р.в.э. у фц-Co и фц-Ni одинаковы и составляет 4,3 эв. Приведенные значения очень близки между собой. Однако ход изменения р.в.э. у систем с Co и Ni весьма различен для образцов, синтезированных при разных температурах. У систем с кобальтом наибольший рост р.в.э. (0,2 эв) наблюдается для образцов, полученных при 250° , что находится в соответствии с наибольшим изменением в этих условиях структуры поверхности металла и самой пленки. В образцах, синтезированных при 350° и 400° , эти изменения выражены слабо. Ход изменения р.в.э. систем Co-фц/Co находится в соответствии с другими свойствами систем. Так, рост электропроводности у образцов, полученных в интервале от 250° до 400° , отличается всего на 1,5 порядка; энергия активации проводимости меняется с 0,46 до 0,30 эв.; толщина пленки от $2,5 \cdot 10^{-5}$ см до $1,5 \cdot 10^{-5}$ см.

У систем Ni-фц/Ni наблюдается весьма своеобразный ход изменения р.в.э. При температуре синтеза 350° р.в.э. образцов имеет минимальное значение 4,05 эв, при 250° -

- 4,37 эв, при 400° - 4,25 эв. Однако, рост электропроводности систем, полученных при разных температурах, находится в соответствии с изменением толщины пленки фц. Сильный рост электропроводности, наблюдаемый у образца, синтезированного при 400° , обусловлен весьма тонкой пленкой фц порядка 10^{-6} см, которая по приближенной оценке для фц Ni близка к радиусу экранирования по Дебаю. Тот факт, что у системы $Ni\text{-фц}/Ni$, полученной при 350° , наблюдается минимальное значение р.в.э. связано, по-видимому, с проводимостью n -типа этой системы. Существенно отметить, что фц никеля, а также системы, полученные при 250° и 400° , имеют проводимость p -типа. Вопрос о появлении проводимости n -типа исключительно в случае образцов, полученных при 350° , остается пока неясным. В литературе о фц имеются указания на появление проводимости n -типа при наличии смеси α и β кристаллических модификаций фц. Рентгеноструктурные исследования наших систем [4] показали, что во всех случаях, независимо от температуры синтеза пленки, фц имеет кристаллическую модификацию β -типа. Последнее, по-видимому, связано с ориентирующим влиянием металлической подложки. Ряд предварительных данных свидетельствует о том, что появление проводимости n -типа может быть связано с особыми магнитными свойствами системы, так как ее формирование идет при 350° , т.е. при температуре, близкой к области Кюри никеля ($358\text{-}365^{\circ}$).

Помимо изучения порошков, ряд исследований посвящен нами системам из монокристаллического никеля и кобальта с гладкой поверхностью, покрытых тонкой пленкой фц, нанесенной путем напыления в вакууме.

Как уже отмечалось выше, вопросу инжекции носителей тока из металлов в тонкие пленки диэлектриков уделяется много внимания как у нас, так и за рубежом.

Если имеется система, состоящая из двух металлов, разделенных тонкой пленкой диэлектрика, причем один из электродов инжектирует носители тока значительно больше второго, то система может функционировать как выпрямитель. Инжектирующий ток в пленке диэлектрика с увеличением наложенного напряжения сильно возрастает и ограничивается в некоторых условиях объемным зарядом. В этой области ток растет квадратично с напряжением. Часть инжектированных носителей тока задерживается ловушками. Ток, ограниченный пространственным зарядом в пленке диэлектрика, находящегося между двумя металлами с внутренней контактной разностью потенциалов $\Delta\varphi$, согласно Райту [5], дается уравнением:

$$i = \frac{q}{8} \frac{\theta \mu \epsilon}{d^3} (V - \Delta\varphi)^2; \quad (1)$$

μ - подвижность инжектированных носителей тока, ϵ - диэлектрическая проницаемость пленки, d - толщина пленки, V - напряжение между электродами, $\Delta\varphi$ - контактная разность потенциалов электродов, θ - отношение количества свободных носителей тока к полному инжектированному заряду;

$$\theta = \frac{N_c}{N_t} \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right), \text{ где } E_t - \text{глубина залегания ловушек,}$$

N_c - эффективная плотность квантовых состояний в зоне проводимости, N_t - концентрация ловушек.

Из уравнения видно, что, экстраполируя зависимость $i^{\pm} = f(v)$ к $i = 0$, можно оценить величину $\Delta\varphi$.

Исходя из приведенных выше соображений, были изучены как выпрямляющие свойства наших систем, так и определены значения $\Delta\varphi$ для некоторых металлов.

Выпрямляющее действие было изучено первоначально [6] на системах:



Вольтамперные характеристики этих систем (рис. 4) имеют нелинейный характер.

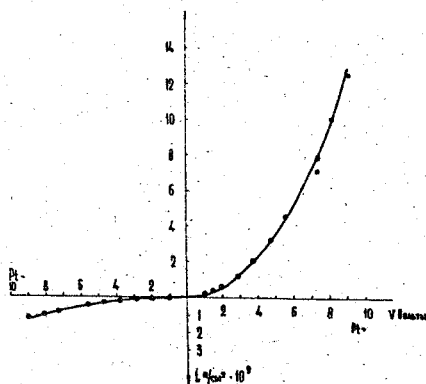
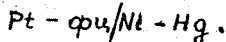


Рис. 4. Вольтамперные характеристики для тонкопленочной системы:



При напряжении $V > 3 - 4$ в зависимости тока от напряжения переходит в квадратичную. В этих условиях наблюдается выпрямление с коэффициентом, равным 100 в первой системе и 50-во второй. Эффекты выпрямления были обнаружены также в системах с другими металлами и фталоцианином. В некоторых случаях коэффициент выпрямления достигал 300 и выше; при этом наблюдались сравнительно большие инжекционные токи.

Из кривой зависимости $i^{\pm} = f(V)$ (рис. 5) для системы с коэффициентом выпрямления 100, $\Delta\varphi$ оказалось равным 0,50 в, а при коэффициенте выпрямления, равного 50, $\Delta\varphi = 0,35$ в.

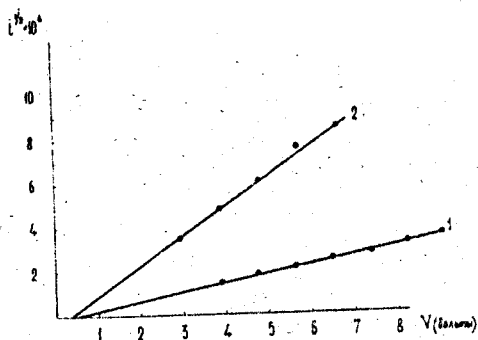


Рис. 5. Зависимость тока от напряжения $i^{\pm} = f(V)$ для тонкопленочных систем:

- 1 - Pt-фц/Ni - Hg;
2 - Ni-фц/Ni - Hg.

В ряде опытов из хода вольтамперных кривых и при замене одного из электродов другим, удавалось определять тип носителей тока как в проходном, так и запорном направлении.

Поскольку в изучаемых нами системах оказалось возможным определять $\Delta\varphi$, т.е. внутреннюю контактную разность потенциалов двух металлов, то представлялось интересным сопоставить наши результаты с данными, получаемыми другими, совершенно независимыми методами. Согласно А.Н.Фрумкину, разность потенциалов точек нулевого заряда двух металлов в водных растворах близка к контактной разности потенциалов между этими металлами [7,8]. Из электрохимических измерений известно, что потенциал нулевого заряда ртути на 0,40-0,45 вольт положительнее, чем у насыщенной амальгамы таллия [9] и на 0,52 вольт положительнее, чем у насыщенной амальгамы индия [10]. Эти данные были сопоставлены с результатами, получаемыми в наших системах на основе измерения токов, ограниченных объемным зарядом во фц. Были изучены системы:

Hg - фц / Cu - Ni и Ni - фц / Cu - насыщ. амальг. Tl [11],
а также
Hg - фц / Cu - Ni и Ni - фц / Cu - насыщ. амальг. Zn [12].

Таблица 2

Сопоставление контактной разности потенциалов наших измерений с электрохимическими измерениями в водных растворах

Система	Контактная разность потенциалов, в	
	Электрокапиллярные измерения	Измерения токов, огранич. объемн. зарядом во фц
Hg-насыщ. амальг. Tl	0,40-0,45	0,46 $\pm$ 0,05
Hg-насыщ. амальг. Jn	0,54	0,53 $\pm$ 0,05

Идентичность полученных нами данных для водных растворов (табл. 2) и фц подтверждает представление А. Н. Фрумкина о близости разности потенциалов нулевого заряда двух металлов в водных растворах к контактной разности потенциалов между этими металлами.

В настоящее время нами продолжаются работы по изучению структуры металлической подложки и пленки фц в зависимости от условий получения системы. Выясняются также причины возникновения особых электрофизических свойств у системы M_1 - фц/ M_2 , полученной при 350°. Продолжаются работы по определению контактной разности потенциалов у ряда металлов на основе токов, ограниченных объемным зарядом.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С.Д.Левина, З.А.Ротенберг, К.П.Лобанова, И.И.Астахов.
ЖФХ, 39, 1760 (1965).
2. С.Д.Левина, Т.И.Андрянова, М.М.Сахаров, О.А.Головина,
К.П.Лобанова, З.А.Ротенберг. ЖФХ, 40, 1229 (1966).
3. К.П.Лобанова, С.Д.Левина. Электрохимия, 3, 1233 (1967).
4. С.Д.Левина, И.И.Астахов, К.П.Лобанова, З.А.Ротенберг.
Электрохимия, 2, 1343 (1966).
5. G.T.Wright. Solid State Electronics, 2, 165 (1961).
6. З.А.Ротенберг, С.Д.Левина. Электрохимия, 1, 993 (1965).
7. А.Н.Фрумкин. Успехи химии, 15, 385 (1940).
8. А.Н.Фрумкин, В.С.Багоцкий, З.А.Иофа, Б.Н.Кабанов.
Кинетика электродных процессов. Изд. МГУ, 1952.
9. A.Frumkin, A.Gorodetzkaia. Z.physik. Chem.,
136, 451 (1928); А.В.Городецкая, Б.Н.Кабанов.
ЖФХ, 4, 529 (1933);
З.Карпачев, А.Стромберг. Acta physicochim., 12,
523 (1940).
10. Н.А.Поляновская, А.Н.Фрумкин. Электрохимия, 1, 538 (1965).
11. З.А.Ротенберг, С.Д.Левина, Л.А.Короб. Электрохимия,
2, 1224 (1966).
12. З.А.Ротенберг, С.Д.Левина. Электрохимия, 3, 272 (1967).