

## ساخت دیود شاتکی پلیمری با ساختار Al-PANI/MWCNT-Au

عسگر حاجی بدلی<sup>۱</sup>، مجید بقائی نژاد<sup>۱</sup> و غلامعلی فرزی<sup>۲</sup>

۱. دانشکده مهندسی برق و کامپیوتر، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار

۲. گروه مهندسی مواد و پلیمر، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار

(دریافت مقاله: ۱۳۹۱/۷/۱؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۳/۲/۲۴)

### چکیده

در این پژوهش دیود شاتکی با ساختار Al-PANI/MWCNT-Au به روش لایه نشانی چرخشی و بخار فیزیکی ساخته شده است. برای این منظور لایه نازکی از طلا بر روی شیشه آزمایشگاهی به روش بخار فیزیکی لایه نشانی شد، سپس پلی آنیلین در محیطی که نانو لوله کربنی پخش شده بود، به روش پلیمریزاسیون رادیکالی پلیمریزه شده و کامپوزیت پلی آنیلین/ نانو لوله کربنی چند دیواره تهیه گردید. فیلم یکنواختی از کامپوزیت حاصل روی سطح طلا با روش لایه نشانی چرخشی ایجاد شد، سپس لایه نازکی از آلومینیوم به روش بخار فیزیکی روی فیلم پلیمری ایجاد گردید. منحنی مشخصه جریان-ولتاژ دیود ساخته شده، رسم و بررسی شد. نتایج نشان می دهد که این منحنی غیرخطی و نامتقارن است و افزاره رفتار دیودی و یکسوسازی از خود نشان می دهد. تئوری های انتقال جریان برای دیود بررسی شد و مشاهده گردید که برای نمونه دیود ساخته شده با کامپوزیت پلی آنیلین و نانو لوله کربنی فرآیند غالب انتقال جریان، Space-Charge Limited Conduction (SCLC) می باشد.

واژه های کلیدی: دیود شاتکی، پلی آنیلین، نانو لوله کربنی چند دیواره، لایه نشانی چرخشی

### ۱. مقدمه

در دهه اخیر پلیمرهای رسانا به خاطر خصوصیات منحصر به فرد الکتریکی، اپتیکی و مغناطیسی توجه ویژه ای را برای ساخت ادوات الکترونیکی به خود جلب کرده اند. از برخی پلیمرهای رسانا مانند پلی آنیلین، پلی پیروول، پلی تیوفن، پنتاسن و مشتقات آنها برای ساخت ترانزیستورهای اثر میدانی [۱ و ۲]، دیودهای نورگسیل [۳ و ۴]، سلول های خورشیدی [۵ و ۶] و دیودهای شاتکی [۷-۱۰] و غیره استفاده شده و خواص و پارامترهای آنها استخراج شده است. کامپوزیت پلیمرهای

رسانا و نانو لوله های کربنی هدایت الکتریکی بالاتری نسبت به پلیمرهای رسانا دارند و پایداری حرارتی و مکانیکی بهتری از خود نشان می دهند [۱۱ و ۱۲]. توزیع یکنواخت نانو لوله ها در پلیمر مانند یک هدایت کننده حرارتی در ابعاد نانو عمل می کند و اثرات مخرب حرارتی را کاهش می دهد [۱۳]. رامامورتی و همکارانش نشان داده اند که کامپوزیت های پلیمری با ۱ درصد وزنی از نانو لوله کربنی خصوصیات مکانیکی خوب و ناهمواری سطحی کمی دارند و هدایت الکتریکی آنها افزایش می یابد [۱۴]. با مطالعه کارهای پژوهشی

معادله چگالی جریان در فرایند گسیل ترمویونی از رابطه زیر به دست می آید [۱۶و۱۰].

$$J = J_0 \exp(eV/nkT) \quad (1)$$

که در آن  $J_0$  چگالی جریان اشباع معکوس،  $e$  بار الکترون،  $n$  فاکتور ایده آل،  $k$  ثابت بولتزمن و  $T$  دمای مطلق است. با استفاده از معادله ریچاردسون و مقدار  $J_0$  می توان ارتفاع سد ( $\phi_b$ ) را از رابطه زیر محاسبه کرد [۱۷]

$$J_0 = A^* T^2 \exp(-\phi_b/kT) \quad (2)$$

که در آن  $A^*$  ثابت ریچاردسون است که برای الکترون آزاد برابر  $120 \text{ A/Cm}^2 \text{ K}^2$  می باشد. اگر منحنی  $\ln(J)$  را برحسب ولتاژ بایاس رسم کنیم، مقدار فاکتور ایده آل با توجه به شیب بخش خطی منحنی از رابطه زیر به دست می آید

$$n = \frac{e}{kT} \left( \frac{d \ln J}{dV} \right)^{-1} \quad (3)$$

چگالی جریان برای گسیل پول-فرنکل را می توان توسط رابطه زیر بیان کرد [۱۸].

$$J/V = (J_0/V_0) \times \exp\left(\beta(V/d)^{1/2}/nkT\right) \quad (4)$$

که در آن  $d$  ضخامت پلیمر لایه نشانی شده و  $\beta$  از رابطه زیر به دست می آید

$$\beta = \left( e^3 / \pi \epsilon \epsilon_0 \right)^{1/2} \quad (5)$$

و در آن  $\epsilon$  ثابت دی الکتریک پلیمر و  $\epsilon_0$  ثابت گذردهی خلا می باشد.

چگالی جریان برای ساز و کار SCLC توسط معادله زیر بیان می شود [۱۹].

$$J = \left[ \frac{18 \epsilon \epsilon_0 \mu V^2}{9d^3} \right] \propto V^2 \quad (6)$$

که در آن  $\mu$  قابلیت تحرک حامل می باشد.

همان طور که روابط فوق نشان می دهد با بررسی مشخصه جریان-ولتاژ می توان ساز و کار انتقال جریان در دیود را تعیین کرد. نمودار  $\ln(I)-\ln(V)$  برای سیستمی که از مکانیزم SCLC تبعیت می کند، یک خط راست خواهد بود. اگر مکانیزم غالب پول-فرنکل باشد، نمودار  $\ln(I/V) - V^{1/2}$  یک خط راست

انجام شده، استفاده از پلیمرهای رسانا و نانو مواد در صنعت الکترونیک به واسطه مزایایی نظیر سادگی فرآیند آرایش و لایه نشانی، ولتاژ کاری پایین و کاهش هزینه تولید انبوه، در حال توسعه می باشد. همچنین امکان ساخت قطعات الکترونیکی و اپتوالکترونیکی کوچک، سبک و قابل انعطاف با استفاده از پلیمرهای رسانا و نانو لوله های کربنی میسر می باشد.

در این مقاله نتایج عملی ساخت و مشخصه یابی دیود شاتکی بر پایه کامپوزیت پلی آنیلین و نانو لوله کربنی چند دیواره ارائه شده و خصوصیات الکتریکی اتصال دیودی آنها بررسی و تحلیل شده است.

## ۲. بخش نظری

### ۲.۱. روابط و پارامترهای دیود شاتکی پلیمری

در این بخش برخی از تئوری های حاکم بر اتصال فلز نیم رسانا و دلایل انتخاب فلزهای طلا و آلومینیوم برای ایجاد اتصال اهمی و شاتکی با پلی آنیلین در ساخت دیود شاتکی مورد نظر در این پژوهش بیان می شود و نحوه مشخصه یابی دیود توضیح داده می شود.

با توجه به اینکه تابع کار پلی آنیلین بین  $4.1$  تا  $4.45$  الکترون ولت است [۱۵] و پلی آنیلین نیم رسانای نوع  $p$  می باشد، برای اتصال اهمی دیود شاتکی از فلز طلا که تابع کار بالاتری ( $\Phi_{Au} = 5.1 \text{ eV}$ ) نسبت به پلی آنیلین دارد، استفاده شده است و فلز آلومینیوم که تابع کار پایین تری ( $\Phi_{Al} = 3.9 \text{ eV}$ ) نسبت به پلی آنیلین دارد، به عنوان اتصال شاتکی به کار رفته است.

ساکسنا<sup>۱</sup> و سانتانام<sup>۲</sup> نشان داده اند که مشخصه جریان-ولتاژ (I-V) غیر خطی اتصال پلیمر-فلز را می توان توسط یکی از تئوری های رسانایی بار پیرامونی مقید<sup>۳</sup> (SCLC)، گسیل پول-فرنکل<sup>۴</sup> و یا گسیل ترمویونی<sup>۵</sup> تفسیر کرد [۹].

۱. Saxena

۲. Santhanam

۳. Space-Charge Limited Conduction

۴. Poole-Frenkel

۵. Thermionic

( $0.5M$ ) پخش شده و به مدت ۱ ساعت تحت امواج فراصوت قرار گرفته است تا پخش شدگی قابل قبول از MWCNT به دست آید. سپس آنیلین (۱.۵ mL) به ترکیب اضافه شده و به مدت ۱ ساعت سونیک کردن ادامه یافته است. سپس پتاسیم پرسولفات ( $4.23$  گرم در  $86$  میلی لیتر آب) قطره قطره در حال همزدن اضافه می شود. واکنش به مدت ۱۲ ساعت در دمای  $0$  تا  $4$  درجه ادامه یافته است. محصول به دست آمده به رنگ آبی تیره بعد از شستشو فیلتر شده و سپس خشک می شود [۱۲].

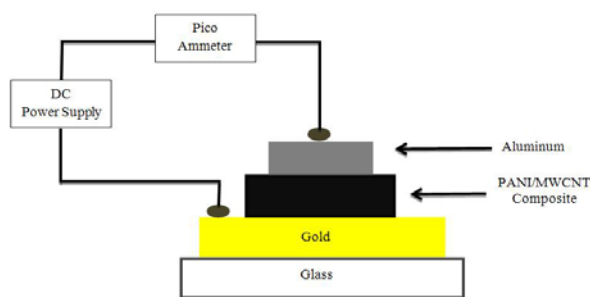
#### ۴. ساخت دیود شاتکی

بعد از آماده سازی کامپوزیت PANI/MWCNT، برای تهیه محلول کامپوزیت پلیمری، مقدار ۱ گرم از کامپوزیت را در ۲۵ میلی لیتر از حلال تترا هیدرو فوران (THF) حل کرده و به مدت ۲ ساعت داخل حمام سونیک کرده و سپس به مدت ۶ ساعت با هم زن مغناطیسی به هم زده شد.

برای ساخت دیود شاتکی ابتدا روی یک شیشه آزمایشگاهی<sup>۲</sup> با استفاده از دستگاه لایه نشانی بخار فیزیکی<sup>۳</sup> (PVD)، لایه نازکی از فلز طلا با روش تبخیر حرارتی - مقاومتی لایه نشانی گردید. سپس با استفاده از محلول کامپوزیت پلی آنیلین - نانولوله کربنی یک لایه پلیمر با روش لایه نشانی چرخشی<sup>۴</sup> بر روی طلا لایه نشانی شد. در نهایت با استفاده از دستگاه لایه نشانی PVD، در فشار بسیار پایین از مرتبه  $10^{-5}$  Torr، فلز آلومینیوم با روش تبخیر باریکه الکترونی لایه نشانی گردید. ساختار دیود شاتکی مورد نظر در شکل ۱ نشان داده شده است.

#### ۵. اندازه گیری مشخصه جریان - ولتاژ

برای اندازه گیری مشخصه جریان - ولتاژ (I-V)، همان طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، نمونه مورد نظر با پروب به منبع ولتاژ DC و پیکو آمپر متر متصل شده است. ولتاژهای مورد نظر



شکل ۱. ساختار دیود شاتکی ساخته شده و دیاگرام مداری برای اندازه گیری مشخصات I-V.

خواهد بود و اگر برای سیستمی تغییرات  $\ln(I)$  بر حسب V خطی شود نشان دهنده آن است که گسیل ترمویونی فرایند غالب برای انتقال جریان در محل اتصال فلز - پلیمر می باشد [۱۰].

#### ۳. بخش تجربی

##### ۱. مواد

آنیلین، پتاسیوم پرسولفات، هیدروکلریدریک اسید و تترا هیدرو فوران از شرکت مرک آلمان و نانولوله کربنی چند دیواره از شرکت نوترینو تأمین شده است.

##### ۲. دستگاه ها

در این پژوهش، از دستگاه لایه نشانی چرخشی مدل Spin Coater-SC-406، دستگاه لایه نشانی بخار فیزیکی (PVD) مدل EMS-160، دستگاه پیکوآمپر مدل Keithley 6485، و منبع تغذیه DC مدل Protek 1731SB3A DF استفاده شده است.

#### ۳. سنتز کامپوزیت (PANI / MWCNT)

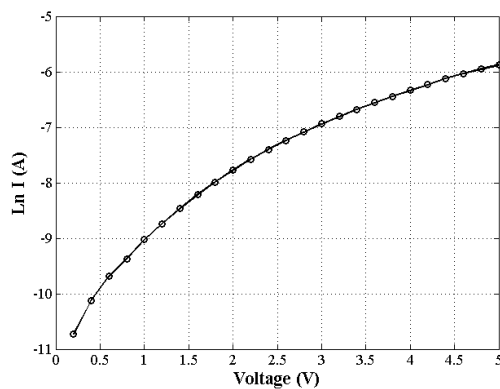
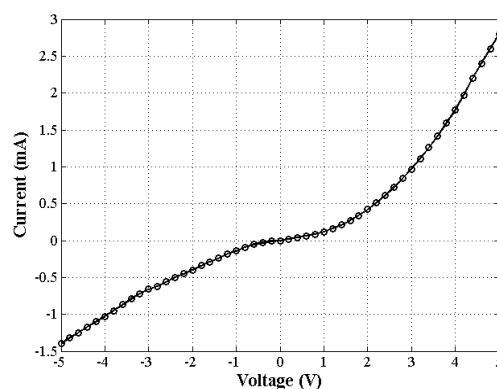
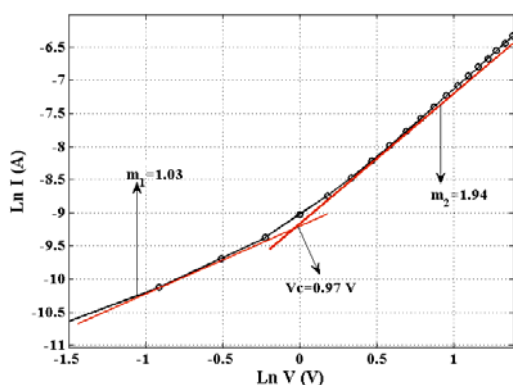
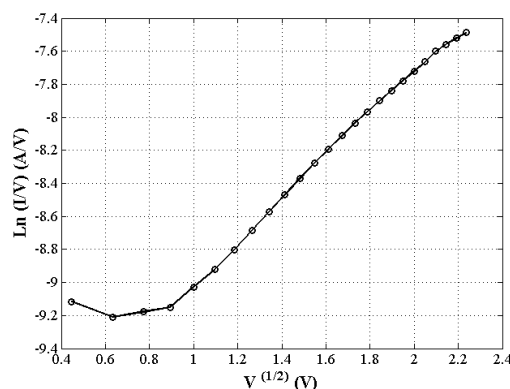
کامپوزیت PANI/MWCNT با فرآیند پلیمریزه کردن درجا<sup>۱</sup> سنتز شده است. درصد وزنی نانولوله کربنی چند دیواره ۱ درصد نسبت به نانو کامپوزیت PANI/MWCNT بوده است. مقدار مناسب از MWCNT اصلاح شده با اسید در ۱۱۸ میلی لیتر HCL

۲. Test glass

۳. Physical Vapor Deposition

۴. Spin coat

۱. In Situ

شکل ۳. نمودار  $\text{Ln}(I) - V$  دیود شاتکی پلیمری.شکل ۲. منحنی  $I - V$  دیود شاتکی پلیمری در مقیاس خطی.شکل ۵. نمودارهای  $\ln(I) - \ln(V)$  دیود شاتکی پلیمری.شکل ۴. نمودار  $\text{Ln}(I/V) - V^{1/2}$  دیود شاتکی پلیمری.

مشخصه غیرخطی جریان-ولتاژ دیود حاکم است نیاز به رسم و بررسی نمودارهای  $\ln(I) - \ln(V)$ ،  $\text{Ln}(I/V) - V^{1/2}$  و  $\text{Ln}(I) - V$  داریم. در شکل ۳ مشاهده می‌شود که نمودار  $\text{Ln}(I) - V$  را نمی‌توان با یک خط راست برازش کرد، که نشان می‌دهد در این ناحیه گسیل ترمویونی فرایند غالب نمی‌تواند باشد. در شکل ۴ مشاهده می‌شود نمودار  $\text{Ln}(I/V) - V^{1/2}$  به صورت یک خط راست ظاهر نشده است، در نتیجه گسیل پول-فرنکل، نیز نمی‌تواند ساز و کار غالب در این فرایند باشد.

همان‌طور که در شکل ۵ نشان داده شده است، با رسم منحنی  $\log I - \log V$ ، دو ناحیه خطی مجزا به دست آمده است. این دو ناحیه خطی در منحنی را می‌توان با معادله قانون توان با نماهای مختلف بیان کرد. رابطه قانون توان را می‌توان به صورت زیر بیان کرد

$$I = K V^m \quad (V)$$

را با منبع ولتاژ DC اعمال کرده و با استفاده از پیکو آمپرمتر جریان عبوری از آن را اندازه‌گیری می‌کنیم. مشخصه ولتاژ-جریان ( $I - V$ ) این دیود در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، دیود ساخته شده رفتار یکسوسازی از خود نشان می‌دهد.

#### ۴. بررسی نتایج و بحث

کامپوزیت پلی‌آنیلین-نانو لوله کربنی چند دیواره تهیه گردید و چنانچه در شکل ۱ نشان داده شده است دیود شاتکی پلیمری با ساندویچ کردن کامپوزیت پلیمری بین دو لایه آلومینیوم و طلا آماده گردیده است، سپس برای این دیود منحنی مشخصه جریان-ولتاژ اندازه‌گیری شده و شکل ۲ به دست آمده است. حال برای تشخیص آنکه کدام یک از فرایندهای اشاره شده بر

جدول ۱. پارامترهای به دست آمده از برازش قانون توان با منحنی مشخصه جریان- ولتاژ.

ولتاژ بحرانی	شیب منحنی در ولتاژهای زیاد	شیب منحنی در ولتاژهای کم	ساختار دیودی
$V_c$	$m_2$	$m_1$	Al - PANI/MWCNT - Au
۰.۹۷ (ولت)	۱.۹۴	۱.۰۳	

که در آن  $p$  چگالی حامل‌های آزاد و  $p_i$  چگالی حامل‌های به تله افتاده می‌باشد.

همان‌طور که در شکل ۵ نشان داده شده است، ولتاژ  $V_C$  برای نمونه برابر ۰.۹۷ ولت می‌باشد. در جدول ۱ خلاصه پارامترهای قانون توان و ولتاژ بحرانی برای نمونه دیود ساخته شده آورده شده است.

### ۵. نتیجه‌گیری

در این کار پژوهشی کامپوزیت پلی‌آنیلین- نانو لوله کربنی چند دیواره تهیه گردید. سپس با استفاده از این کامپوزیت دیود شاتکی با ساختار Al-PANI/MWCNT-Au با استفاده از دستگاه‌های لایه نشانی چرخشی و لایه نشانی بخار فیزیکی ساخته شد. منحنی مشخصه جریان- ولتاژ برای دیود ساخته شده رسم و بررسی گردید و مشاهده گردید که این منحنی غیرخطی و نامتقارن است و دارای خاصیت یکسوکنندگی می‌باشد. نظریه‌های انتقال جریان برای دیود ساخته شده بررسی شد و مشخص شد که فرایند غالب برای این ساختار دیودی، گسیل SCLC می‌باشد. همچنین پارامترهای حاصل از منحنی مشخصه جریان- ولتاژ محاسبه گردید. نتایج حاصل از این پژوهش و مقادیر پارامترهای دیودی امکان ساخت دیود شاتکی بر پایه کامپوزیت پلی‌آنیلین و نانو لوله کربنی را تأیید می‌کند و می‌تواند منجر به کاربردهای عملی در الکترونیک آلی گردد.

که در آن  $K$  عدد ثابت و  $m$  درجه توان می‌باشد و از شیب منحنی  $\log I - \log V$  به دست می‌آید.

در ولتاژهای پایین، نمای  $m_1$  برای نمونه برابر ۱.۰۳ به دست آمده است، که نشان می‌دهد جریان به صورت خطی با ولتاژ تغییر می‌کند و بنابراین ساز و کار انتقال جریان بر اساس قانون اهم می‌باشد. در ولتاژهای بالاتر، نمای  $m_2$  برای نمونه برابر ۱.۹۴ به دست آمده است، که با توجه به معادله (۶) مشخص می‌شود که ساز و کار SCLC بر افزاره حاکم است. در ولتاژهای پایین، چگالی حامل‌های آزاد تولید شده به طریق گرمایی در نمونه غالب می‌باشد. بنابراین، حامل‌های تولید شده به طریق گرمایی، حامل‌های تزریق شده از اتصال دیودی را خنثی می‌کنند و بنابراین قانون اهم بر سیستم حاکم می‌باشد. وقتی که چگالی حامل‌های تزریقی قابل مقایسه با چگالی حامل‌های آزاد تولیدی به طریق گرمایی می‌شود، ساز و کار SCLC شروع می‌شود. ولتاژ اعمالی که در آن، این انتقال صورت می‌گیرد، ولتاژ بحرانی  $V_C$  نامیده می‌شود و توسط معادله زیر بیان می‌گردد [۱۹ و ۲۰].

$$V_C = \frac{\Lambda q p_i d^2}{9 \epsilon_s \epsilon_r \theta} \quad (8)$$

که در آن  $d$  ضخامت فیلم،  $p_i$  چگالی حامل‌های آزاد تولید شده به طریق حرارتی و  $\epsilon_r$  ثابت دی الکتریک فیلم کامپوزیت می‌باشد.  $\theta$  فاکتور تله می‌باشد و توسط رابطه زیر بیان می‌شود.

$$\theta = \frac{p}{p + p_i} \quad (9)$$

### مراجع

1. W Lee, D Kim, Y Jang, J Cho, M Hwang, Y Park, Y Kim, J Han, and K Cho, *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007) 132106-1.
2. S Jussila, M Puustinen, T Hassinen, J Olkkonen, H G O Sandberg, and K Solehmainen, *Organic Electronics* **13** (2012) 1308.
3. T Sekitani, H Nakajima, H Maeda, T Fukushima, T Aida, K Hata, and T Someya, *Nat. Mater.* **8** (2009) 494.
4. S F Tedde, J Kern, T Sterzl, J Frst, P Lugli, and O Hayden, *Nano Lett.* **9** (2009) 980.

13. S A Curran, P M Ajayan, W J Blau, D L Carroll, J N Coleman, A B Dalton, A P Davey, A Drury, B McCarthy, S Maier, and A Strevens, *Adv. Mater.* **10** (1998) 1091.
14. P C Ramamurthy, W R Harrell, R V Gregory, B Sadanadan, and A M Rao, *Synth. Metals* **137** (2003) 1497.
15. S Bandyopadhyay, A Bhattacharyya, and S K Sen, *J. Appl. Phys.* **85** (1999) 3671.
16. S M Sze and K K Ng, "Physics of Semiconductor Devices", 3rd ed., Wiley, New York (2007).
17. H Tomozawa, F Braun, S Phillips, A J Heeger, and H Kroemer, *Synth. Metals* **22** (1987) 63.
18. E H Rhoderick, R H Williams, "Metal Semiconductor Contacts", second ed., Clarendon, Oxford (1988).
19. K C Kao, W Hwang, "Electrical Transport in Solids", Pergamon Press, Oxford (1981).
20. M A Lampert, P Mark, "Current injection in solids", New York, Academic (1970).
5. R Bechara, J Petersen, V Gernigon, P Lévêque, T Heiser, V Toniazzo, D Ruch, and M Michel, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **98** (2012) 482.
6. Y Chen, Z Jiang, M Gao, S E Watkins, P Lu, H Wang, and X Chen, *Appl. Phys. Lett.* **100** (2012) 203304.
7. K S Kang, Y Chen, H K Lim, K Y Cho, K J Han, and J Kim, *Thin Solid Films* **517** (2009) 6096.
8. C Hyun Kim, O Yaghmazadeh, D Tondelier, Y B Jeong, Y Bonnassieux, and G Horowitz, *J. Appl. Phys.* **109** (2011) 083710.
9. V Saxena, and K S V Santhanam, *Cur. Appl. Phys.* **3** (2003) 227.
10. R K Gupta, and R A Singh, *Mater. Sci. in Semicond. Proc.* **7** (2004) 83.
11. A Hassanien, M Gao, M Tokumoto, and L Dai, *Chem. Phys. Lett.* **342** (2001) 479.
12. M Cochet, W K Maser, A M Benito, M A Callejas, M T Martinez, J M Benoit, J Schreiber, and O Chauvet, *Chem. Commun.* **1** (2001) 1450.