

05

Нелинейный отклик и два устойчивых состояния электропроводности в пластифицированных прозрачных поливинилхлоридных пленках

© Д.В. Власов, Л.А. Апресян, Т.В. Власова, В.И. Крыштов

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва
E-mail: lesa@nsc.gpi.ru

Поступило в Редакцию 21 апреля 2010 г.

Приведены результаты экспериментальных исследований электропроводности прозрачных пластифицированных поливинилхлоридных (ПВХ) пленок при напряженностях поля значительно меньших уровня пробоя. Обнаружены спонтанные обратимые переходы между двумя состояниями — с высокой и относительно низкой проводимостью: для образцов пленок пластифицированного ПВХ толщиной 30–50 μm , удельные объемные сопротивления устойчивых состояний составляли порядка $10^3 \Omega \cdot \text{m}$ и $10^6 \Omega \cdot \text{m}$ соответственно. Измерения релаксационных вольт-амперных характеристик в непрерывном режиме позволили корректно учесть релаксационные дебаевские процессы и выделить эффекты, связанные с нелинейностью и переходами между указанными состояниями. Реализован режим детерминированного переключения состояний проводимости. Предложена простая качественная модель, описывающая аномальный характер проводимости полимерных пленок.

В большинстве публикаций по исследованию полимерных и полимер-композитных материалов для создания элементов резистивной памяти на переключении состояний электропроводности речь идет прежде всего о тонких полимерных пленках, причем это обстоятельство активно принимается во внимание при попытках анализа механизмов переключения состояний (см., например, монографию [1], а также обзор [2]). Так, для многих эффектов „тонких“ пленок можно ввести критическую толщину, при превышении которой аномальные эффекты пропадают [2].

В данной работе приводятся результаты экспериментальных измерений проводимости пластифицированных ПВХ [3] пленок толщиной от 30 до 50 μm , т.е. относительно „толстых“ гомогенных (в отличие

от [4,5]) пленок, которые, на наш взгляд, должны быть менее чувствительны к состоянию поверхности контактного электрода и к характеру взаимодействия полимера с подводимыми напряжением электродами [2].

Все измерения выполнялись при сравнительно низких напряжениях — почти на порядок ниже табличных значений порога пробоя [6] (напряженность поля в полимере не превышала $2 \cdot 10^4$ V/cm). Для получения отсчетов напряжения и тока в качестве держателя образца использовалась стандартная кольцевая ячейка с латунными полированными электродами и диаметром внутреннего электрода 25 mm от ГОСТированного прибора Е6-13 с новым микропроцессорным автоматизированным измерительным комплексом. Характерный интервал отбора отсчетов тока и напряжения составлял 1–2 min и превосходил все характерные времена ($1/RC$) установления в схеме кольцевой ячейки, что позволило детально отслеживать и компенсировать как релаксационные процессы, так и скачки проводимости образца под действием приложенного поля. Пленки ПВХ изготавливались как со стандартным пластификатором диоктилфталатом (ДОФ), так и с использованием пластификатора типа „А“ (далее образцы ПВХ(А)), предложенного в [7], методом полива на стеклянные плоские подложки из 4% раствора ПВХ с пластификатором в тетрагидрофуране (ТГФ). Соотношение ПВХ и пластификатора составляло 100 : 80 (wt. % соответственно).

Выбор пластификатора типа „А“, не содержащего в своей химической структуре сопряженных двойных связей, был не случайным и диктовался более явной способностью монотонно (с концентрацией) увеличивать электропроводящие свойства ПВХ-матрицы.

В ходе измерений образцы „сравнения“ пленок ПВХ со стандартным пластификатором ДОФ показали высокое значение сопротивления образца $8 \text{ G}\Omega$ или удельное сопротивление $2 \cdot 10^{11} \Omega \cdot \text{m}$, т.е. укладывается в диапазон соответствующих табличных значений для ПВХ, пластифицированного ДОФ [3].

Для указанных выше „толстых“ полимерных пленок ПВХ(А) в исходном состоянии с низкой проводимостью наблюдается эффект стабилизации тока при изменении приложенного напряжения от 5 до 60 V. Вольт-амперная характеристика (с коррекцией процесса релаксации) образца приведена на рис. 1, где каждая точка получена усреднением по 10 последовательным измерениям (т.е. время измерения каждой точки не менее 10 min) для усреднения по „релаксационным“ дрейфам электрических параметров образца.

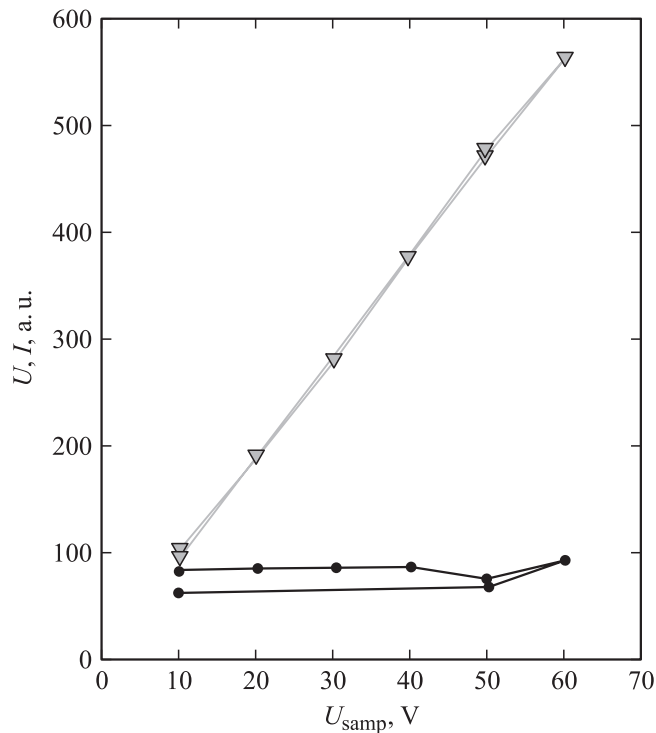


Рис. 1. По оси абсцисс — напряжение источника, круги — точки, соответствующие току через образец, треугольники — напряжения непосредственно на пленке в условных единицах.

Наиболее интересный результат измерений электросопротивления ПВХ(А) пленки связан с возникновением второго устойчивого состояния электропроводности с удельным сопротивлением на три и более порядка ниже, чем в исходном состоянии. При этом „перескоки“ во второе устойчивое состояние высокой проводимости (СВП) и обратно происходили как в результате небольших изменений приложенного внешнего напряжения, так и спонтанно при фиксированном напряжении на образце.

На рис. 2 приведена развертка по времени, полученная в процессе измерения ВАХ образца. Этот рисунок соответствует переходу в

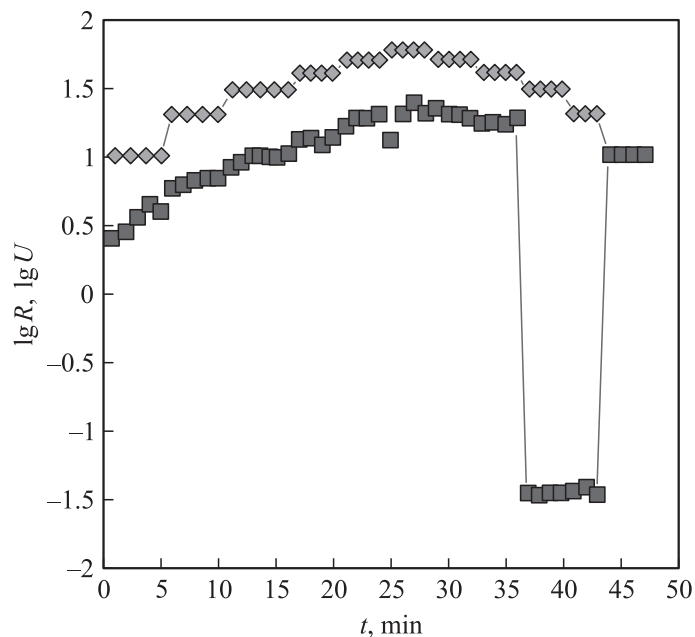


Рис. 2. Зависимость сопротивления ПВХ (А) пленки в логарифмическом масштабе при съемке вольт-амперной характеристики. Точка-прямоугольник — „сопротивление образца“ в условных единицах, точки-ромбики — напряжение источника в условных единицах. По оси абсцисс время измерения в минутах. В районе 35–45 минут образец находился в высокопроводящем состоянии.

СВП в момент переключения напряжения источника, когда образец изменил сопротивление на три порядка величины (шкала ординат — логарифмическая).

Следует подчеркнуть, что импульсный перепад напряжения, подаваемый в этих экспериментах, уменьшал приложенное напряжение, и, таким образом, наблюдаемый переход в СВП не связан с предпробойными эффектами или приближением прикладываемого напряжения к порогу пробоя. Отсюда можно заключить, что в описываемых экспериментах переключение инициируется именно перепадом напряжения, а не его величиной.

Переход в СВП может происходить и без переключения напряжения источника совершенно спонтанно в процессе насыщения релаксационных процессов в пленке. При этом СВП оказывается квазистойчивым и сохраняется при снятии напряжения от единиц минут до нескольких суток. Независимый контроль расчетных абсолютных значений измеряемого сопротивления образца осуществлялся методом эквивалентного сопротивления, т.е. вместо образца в измерительную цепь включалось обычное сопротивление с известным номиналом. Расчетные значения сопротивления образца практически совпадают с прямыми контрольными измерениями методом эквивалентного сопротивления и составляют в состоянии с высокой проводимостью — $2\text{ k}\Omega$, в состоянии с низкой проводимостью соответственно — $2.5\text{--}11\text{ M}\Omega$ в исходном состоянии. Запаздывающая релаксация проводимости более явно проявляется в состоянии низкой проводимости, в то время как в СВП в пределах погрешности измерений релаксация и стабилизация тока отсутствует и соответственно значение сопротивления образца может быть определено с более высокой точностью.

С целью анализа возможностей управляемого переключения образца в СВП была реализована специальная схема, позволявшая подавать на исследуемый образец разовый импульсный перепад напряжения — с последующим стандартным измерением отклика электросопротивления образца. В такой схеме удалось реализовать близкую к 100% вероятность переключения образца в СВП и отслеживать его последующий спонтанный переход в исходное состояние. Характерная зависимость сопротивления образца ПВХ(А) пленки приведена на рис. 3, где переход в СВП наблюдается при каждом импульсном перепаде приложенного напряжения.

Хотя строгая физическая картина наблюдаемых выше и аналогичных явлений в полимерных пленках в настоящее время отсутствует (этот факт отмечался в недавнем обзоре [2] применительно ко всем широкозонным полимерам), для объяснения на качественном уровне перехода в СВП в гомогенных ПВХ(А) пленках, вспомним, что пластифицированный ПВХ имеет сложную микро- и макромолекулярную структуру и содержит микроскопические квазикристаллические и аморфные образования [1,3]. Такое сложное строение ПВХ(А) пленок позволяет предположить наличие доменов с размерами порядка макромолекулы полимера, имеющих относительно высокую проводимость, разделенных промежутками со свойствами изолятора. Внутри доменов относительно

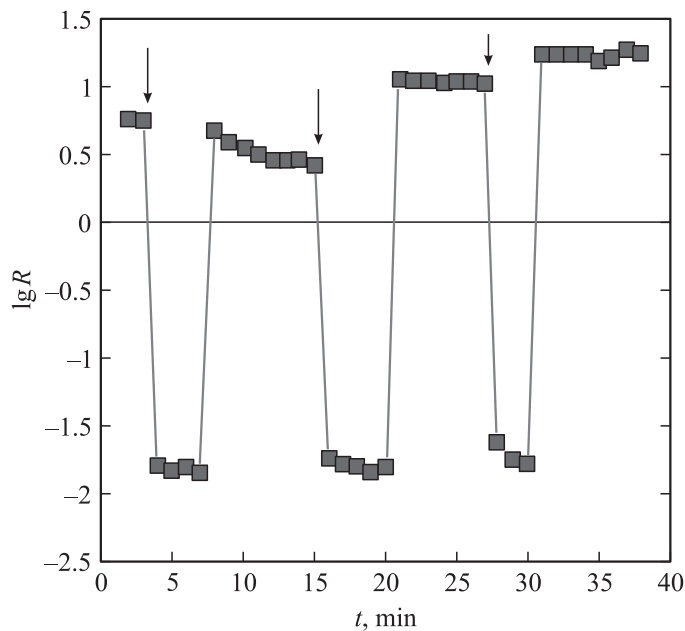


Рис. 3. Зависимость сопротивления образца в условных единицах (в логарифмическом масштабе) от времени. Стрелками на графике обозначены точки приложения импульсных перепадов напряжения.

медленно (измеренные времена релаксации порядка минут) происходит формирование внутренних полей с разделением и накоплением зарядов на границах проводящих доменов. Таким образом, на краях изолирующих перемычек возникают поверхностные скопления зарядов противоположных знаков и образуется „микроконденсатор“. Случайно-неоднородное распределение доменов проводимости приводит к формированию случайных каналов включающих длинную цепочку чередующихся областей домен–изолятор. Очевидно, общее сопротивление последовательной цепочки определяется звеном с максимальным сопротивлением, в предлагаемой модели — изолирующим промежутком максимальной ширины. Электроны, туннелирующие через изолирующие промежутки, преодолевают слой отрицательных зарядов на поверхности домена, но затем в изолирующем промежутке ускоряются полем обкла-

док „микроконденсатора“. Соответственно при увеличении приложенного внешнего поля и увеличении плотности индуцированного заряда, увеличивается вероятность появления эффекта, аналогичного „умножению“ электронов при перескоках в соседние домены. Когда вероятность умножения туннелирующего электрона становится заметной для „максимального“ изолятора в цепочке, образуется проводящий канал и может быть зарегистрирован переход в СВП. Пластичность доменов и изолирующих промежутков, связанная с подвижностью сегментов молекул, обусловленная наличием пластификатора, позволяет предположить медленные изменения конфигурации цепочки „микроконденсаторов“, что при уменьшении ширины „максимального“ изолирующего слоя может приводить к спонтанным переходам канала как в СВП, так и наоборот. Низкая подвижность зарядов и взаимное притяжение поверхностных зарядов на обкладках „микроконденсаторов“ могут объяснить сохранение состояния СВП при снятии внешнего поля, т. е. собственно эффект памяти.

Важная роль пластичности и медленных дрейфов заряженных молекулярных сегментов цепи полимера подтверждается и тем, что в менее пластичных образцах, полученных с ДОФ, при прочих равных условиях переходы в СВП в наших измерениях не наблюдались. Для „толстых“ пленок ПВХ(А) управляемые переходы между состояниями проводимости обнаружены, насколько нам известно, впервые. Высокий уровень сопротивлений в нормальном и СВП состояниях, позволяют рассматривать пластифицированные пленки широкозонных ПВХ-полимеров в качестве перспективных материалов для создания элементов „резистивной“ памяти с предельно низким энергопотреблением.

Список литературы

- [1] *Блайт Э.Р., Блур Д.* Электрические свойства полимеров. М.: Физматлит, 2008. 376 с.
- [2] *Лачинов А.Н., Воробьева Н.В.* // УФН. 2006. Т. 176. № 12. С. 1249.
- [3] *Уилки Ч.* Поливинилхлорид. СПб.: Профессия, 2007. 726 с.
- [4] *Yang Y. et al.* // Adv. Funct. Mater. 2006. V. 16. P. 1001.
- [5] *Scott J.C., Vozano L.D.* // Adv. Mater. 2007. V. 19. P. 1452.
- [6] *Энциклопедия полимеров* / Ред. В.А. Кабанов. М.: Сов. энциклопедия, 1977. Т. 2. 1152 с.
- [7] *Крыштоб В.И.* Method for production of antistatic polymer materials. Патент США 5.576.383.19.11.1996.