

© 1992

ЭФФЕКТ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ С ПАМЯТЬЮ И ПРОВОДЯЩИЕ КАНАЛЫ В СТРУКТУРАХ МЕТАЛЛ—ПОЛИМЕР—МЕТАЛЛ

А. М. Ельяшевич, А. Н. Ионов, М. М. Ривкин, В. М. Тучкевич

Исследован эффект переключения с памятью в системах металл—полимер—металл. Показано, что проводимость обусловлена возникновением в результате пробоя диэлектрика системы ультратонких проводящих каналов. Исследованы свойства таких систем.

В последнее время появились работы, где сообщалось о обнаружении высокой локальной проводимости помещенных между металлическими электродами пленок атактического полипропилена толщиной, достигающей нескольких десятков микрон. Предварительно пленки окислялись и облучались ультрафиолетом [1-3]. Переключение в состоянии Op наблюдалось только после приложения к электродам небольшого напряжения (до $10^3 В$), а также механического давления ($P < 1 \text{ кг/см}^2$). В этих экспериментах не было обнаружено четкой зависимости сопротивления от площади электродов, а характерная величина сопротивления в состоянии Op имела значение порядка 1 Ом . Было высказано предположение, что основное сопротивление связано с сопротивлением растекания в металлических электродах, а проводимость осуществляется по каналу радиусом не более нескольких микрон. При таком предположении оценки проводимости канала приводили к более высоким значениям, чем проводимость таких металлов, как медь. Это дало толчок к смелой гипотезе о том, что образующийся канал в атактическом полипропилене (АПП) может обладать сверхпроводящими свойствами, и была предложена соответствующая модель [4, 5].

Согласно этой модели высокая проводимость в АПП объясняется возникновением в полярных полимерах, находящихся в высокоэластическом состоянии, в результате слияния полярных в вытянутую по направлению приложенного внешнего механического давления многоэлектронную структуру, названную авторами суперполярном [5].

Эксперименты, проведенные на структурах Sn —АПП— Sn , на первый взгляд, подтверждали гипотезу о сверхпроводимости АПП, поскольку после перехода оловянных электродов в сверхпроводящее состояние при $T < T_k$, где T_k — температура сверхпроводящего перехода олова, наблюдался приборный нуль сопротивления [6].

Однако дальнейшие исследования показали, что приборный нуль наблюдается и в полимерах, где высокоподвижных полярных групп нет, например в изотактическом полипропилене, лавсане, полидиэтиленфталате (ПДФ) [7], в полиимидах и др. Для таких полимеров модель сверхпроводимости, предложенная в [5], едва ли применима.

Кроме того, нами было установлено, что возникновению сверхпроводимости во всех этих полимерах со сверхпроводящими электродами предшествует необратимый эффект переключения из низкопроводящего (Off) в высокопроводящее (Op) состояние под действием электрического поля с S -образной вольтамперной характеристикой (рис. 1).

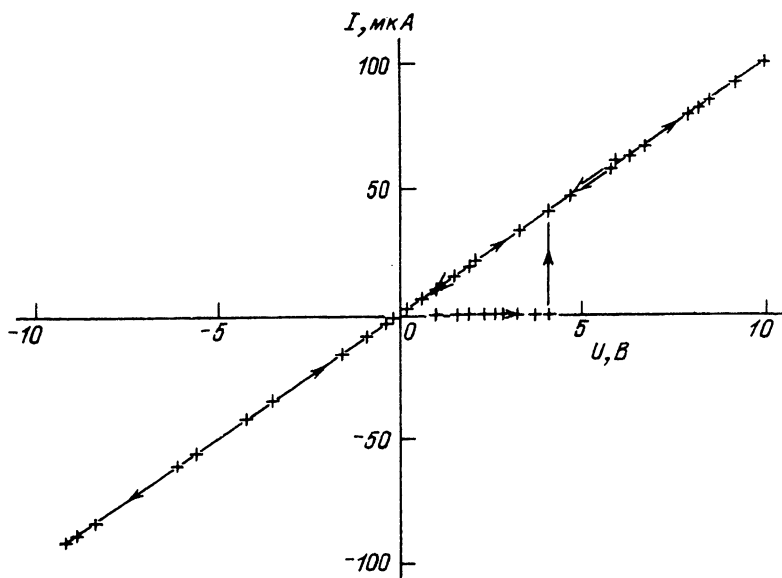


Рис. 1. S-образная вольт-амперная характеристика переключения с «памятью» для одного из образцов Cu—ПИ—Cu.

Толщина слоя ПИ около 2.5 мкм.

Эффект переключения впервые был обнаружен в стеклообразных халькогенидных полупроводниках и сразу привлек к себе большой интерес в связи с возможностью его использования в практических целях [8, 9]. В стеклообразных полупроводниках эффект переключения может быть как обратимым, когда при уменьшении напряжения проводимость скачком возвращается к исходному Off-состоянию, так и необратимым, когда и в отсутствие напряжения проводимость сохраняется в On-состоянии сколь угодно долго (эффект памяти).

Интерес к эффекту переключения стимулировал поиск его в других неупорядоченных системах и вскоре он был обнаружен также в тонких полимерных пленках (ТПП) [10]. Характерной особенностью здесь было то, что эффект переключения не удавалось наблюдать обратимым, без эффекта памяти.

В [11] на основании хроматографических исследований эффект памяти объяснялся образованием в полимере карбонизированной нити. В то же время существенного влияния материала электрода на эффект возникновения «памяти» замечено не было. Углерод, как известно, не переходит в сверхпроводящее состояние при гелиевых температурах, и приборный нуль сопротивления в структурах Sn—АПП—Sn [6] этим эффектом объяснить нельзя.

Новая экспериментальная проверка влияния металлических электродов на эффект переключения с памятью была сделана в [12]. Идея эксперимента состояла в следующем: если помимо карбонизированной нити в результате переключения из Off- в On-состояние возникают также и тонкие металлические нити из материала электродов, то в случае оловянных электродов при $T < T_k$ (где $T_k = 3.72$ К — критическая температура перехода олова из нормального в сверхпроводящее состояние) внешнее критическое магнитное поле H_k , переводящее сверхпроводящую нить в нормальный металл, согласно классической теории сверхпроводимости [13] должно подчиняться следующим зависимостям от T и радиуса нити r :

$$H_k = H_k^0 \left[1 - (T/T_k)^2 \right], \quad (1)$$

$$H_k = H_k^0 (1 + \lambda/r). \quad (2)$$

Здесь H_k^0 — критическое поле для массивного образца, а λ — глубина проникновения магнитного поля в сверхпроводник. Для олова $H_k^0 = 310$ Э и $\lambda = 5.1 \cdot 10^{-6}$ [13].

Эксперименты показали, что эти зависимости выполняются для всех исследованных нами полимеров независимо от их структуры и температуры стеклования. В качестве примера на рис. 2 приведена зависимость H_k от T для олова из работы [12].

В зависимости от условий эксперимента радиус нити, определяемый по формулам (1), (2), может быть от десятков Å до десятков микрон. При этом, чем меньше превышение напряжения, приложенного к структуре в Off-состоянии, над пороговым, и абсолютная величина тока в On-состоянии и больше термостойкость полимера и температура плавления металлических контактов, тем меньше сечение проводящего канала.

Следует отметить, что если в On-состоянии через структуру Sn—PP—Sn в течение длительного времени (несколько десятков минут) пропускать ток в несколько десятков мА, то на полированной поверхности одного из электродов появляются кратеры диаметром до нескольких десятков микрон. Это свидетельствует о большом электропереносе материала электродов с вероятным образованием сплошной металлической нити от электрода до электрода. Однако, если ток в On-состоянии не превышал 0.5 мА, то кратеры на поверхности полимера обнаружить не удалось, а металлические включения на поверхности полимера методами Оже-спектроскопии не фиксировались. Возможно, это связано с недостаточной чувствительностью метода.

Мы предполагаем, что существуют нижние границы V и I (On), ниже которых неразрывная металлическая нить уже не образуется, а возникновение проводимости связано с более сложной организацией металла в каналах. Контактующие друг с другом диспергированные частицы металла, разделенные туннельно-прозрачными барьерами, могут образовать проводящую цепочку, соединяющую электроды. При еще меньшем содержании металла в полимере ионы металла могут легировать полимерную матрицу, что отмечалось и для стеклообразных полупроводников [14]. В последнем случае природа появления про-

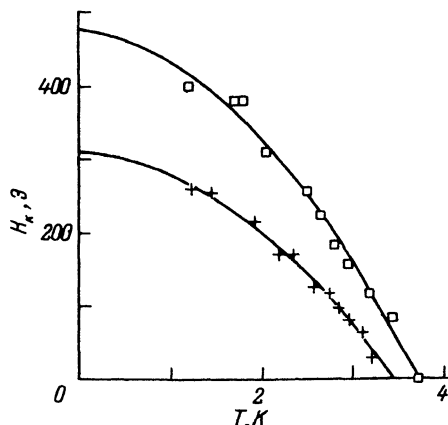


Рис. 2. Экспериментальные зависимости критического магнитного поля (H_k) от температуры для структур Sn—ПП—Sn [12].

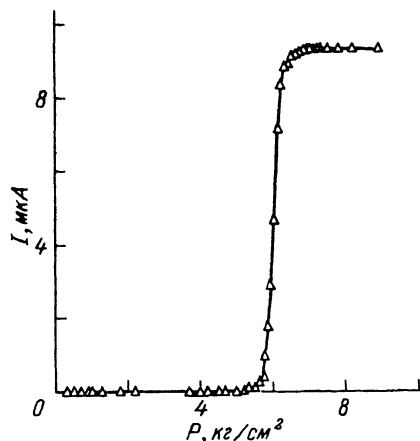


Рис. 3. Зависимость тока через структуру Cu—ПИ—Cu в зависимости от приложенного механического давления.

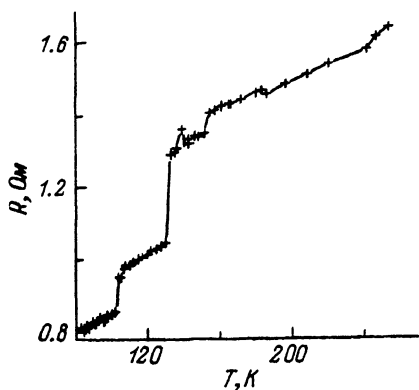


Рис. 4. Температурная зависимость сопротивления структуры Cu—ПИ—Cu (R) при фиксированном давлении ($P = 6.7 \text{ кг/см}^2$).

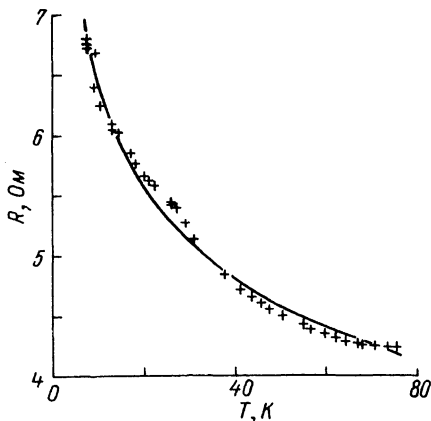


Рис. 5. Температурная зависимость сопротивления структуры Cu—ПИ—Cu (R) при фиксированном давлении ($P = 9.2 \text{ кг/см}^2$).

водимости в полимере должна быть схожей с переходом металл—диэлектрик в легированных полупроводниках [15, 16]. В обоих случаях в полимерах следует ожидать большой чувствительности величины электропроводности канала к механическим деформациям.

Эксперименты, проведенные на структурах Me—полиимид—Me, где в качестве Me использовались Sn, Nb, Cu, а полиимидная пленка толщиной не более 2 мкм наносилась на один из электродов методом полива, показали, что действительно после переключения из Off- в On-состояние наблюдается большая чувствительность к внешнему механическому давлению (рис. 3).¹ Если переключение в On-состояние происходило в присутствии внешнего механического давления, то при его уменьшении до некоторого $P_{\text{пор}}$, зависящего от условий приготовления структуры, возникает скачкообразный переход в Off-состояние. Этот переход является обратимым: при приложении давления наблюдается возврат в On-состояние [17].²

В окрестности $P_{\text{пор}}$ наблюдаются разные законы температурной зависимости проводимости. При $P \gg P_{\text{пор}}$ сопротивление увеличивается с ростом температуры (при относительно высоких температурах) и в пределах погрешности измерений остается постоянным при низких (гелиевых) температурах. Это свидетельствует о металлическом характере проводимости (рис. 4). При приближении к $P_{\text{пор}}$ температурный коэффициент меняет знак, т. е. наблюдается рост сопротивления с понижением температуры (рис. 5). При $P \ll P_{\text{пор}}$ полимер ведет себя как типичный диэлектрик.

Мы полагаем, что при переключении из Off- в On-состояние в структурах Me—полимер—Me в наиболее слабом месте происходит микропробой, сопровождающийся образованием дендрита, ветви которого представляют собой полые каналы. Возникновение дендритов может сопровождаться световыми вспышками и частичными разрядами [20]. Внешнее механическое напряжение стимулирует возникновение дендрита при меньших напряжениях [20]. В результате токовых разрядов происходят испарение материала электродов и заполнение им полимерного канала.

¹ Аналогичный псевдосенсорный эффект наблюдается в структурах на основе пленок ПДФ [18, 19].

² Если структура предварительно не была переведена в On-состояние электрическим полем, то одно только приложение механического давления не приводит к изменению проводимости структуры.

Механическое давление уменьшает расстояние между контактирующими частицами металла и приводит их в соприкосновение, в результате чего образуется цепочка с металлической проводимостью от электрода до электрода. Именно этому механизму, по-видимому, следует приписать основное изменение сопротивления. При дальнейшем увеличении давления главную роль начинает играть геометрический фактор: увеличение площади соприкосновения между частицами, вследствие чего должно уменьшаться сопротивление растекания. Изменения сопротивления при этом следует ожидать уже не столь сильного, как вначале. При реализации такого механизма структура должна иметь много общего с наполненными электропроводящими полимерами [21-23].

В случае электролегирования механическое давление может приводить к изменению расстояния между отдельными ионами металла и соответственно будет изменяться энергетическая картина примесной зоны в полимерном диэлектрике.

В подтверждение электронного механизма переключения свидетельствует результат следующего эксперимента. При $T = 300$ К на предварительно электролегированной структуре Cu —полиимид— Cu при давлении чуть меньше критического, когда она еще находится в Off-состоянии, мы исследовали проводимость в импульсном электрическом поле (в этом режиме уменьшается тепловой разогрев канала). При некотором значении амплитуды импульса V_k , после задержки в несколько микросекунд, наблюдалось переключение в On-состояние. При этом переключение происходило без эффекта памяти, т. е. при уменьшении V до напряжения поддержания $V_{\text{под}}$ проводимость резко возвращалась в Off-состояние. Качественно картина переключения здесь напоминает эффект переключения в легированных полупроводниках, где (в рамках модели многоуровневой энергетической системы) он объясняется пробоем мелких примесей в электрическом поле. Таким образом, возможен переход металл—диэлектрик по Мотту [15], характерный для трехмерных систем.

Рассмотрим теперь более подробно проводимость в каналах в случае, когда их диаметр, определенный по формуле (2), мал ($d \ll 1$ мкм).

Если в канале длина свободного пробега меньше диаметра канала, он должен проявлять свойства, как система, близкая к одномерной. Согласно теории в этом случае возможно появление активационной проводимости, поскольку возникновение сколь угодно слабого хаотического потенциала будет приводить к локализации всех электронных состояний [24, 25].

Эксперимент показал, что в случае тонких каналов ($d \ll 1$ мкм) имеется интервал температур, где сопротивление с точностью до погрешности измерений постоянно. Такое остаточное сопротивление наблюдают на ультратонких нитях металлов, получаемых путем введения жидких металлов в пустоты — каналы, существующие в хризотиловом асбесте [26]. Остаточное сопротивление этих систем тем выше, чем меньше диаметр нити. Из пропорциональности остаточного сопротивления диаметру нити был сделан вывод, что стенки каналов за счет незеркального рассеяния накладывают ограничения на длину свободного пробега электронов при низких температурах.

Мы предполагаем, что с уменьшением механического давления из-за упругих свойств полимера будет уменьшаться отношение d/l , где d — диаметр канала, l — его длина. В этом случае следует ожидать усиления свойств, характерных для одномерных систем, в частности возрастания остаточного сопротивления с уменьшением давления. Эксперимент подтвердил это. Более того, при дальнейшем уменьшении давления с приближением к $P_{\text{пор}}$ наблюдался рост сопротивления с понижением температуры (рис. 5). Однако этот рост сопротивления не имеет ярко выраженного активационного характера. Сопротивление изменялось по степенному закону $R \sim T^n$, где $n = -1/2$ (рис. 6). Точно такой же показатель степени наблюдается и у ультратонких металлических нитей [27], где он объясняется эффектами локализации одномерного типа [28].

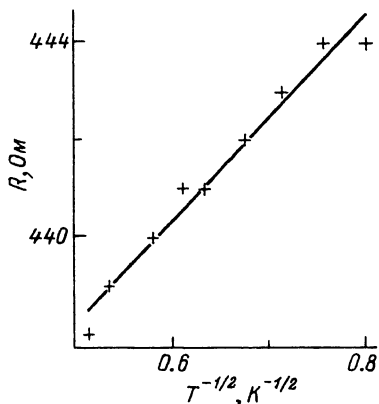


Рис. 6. Зависимость сопротивления структуры Cu—ПИ—Cu (R) от $T^{-1/2}$ ($P = 6.7 \text{ кг/см}^2$).

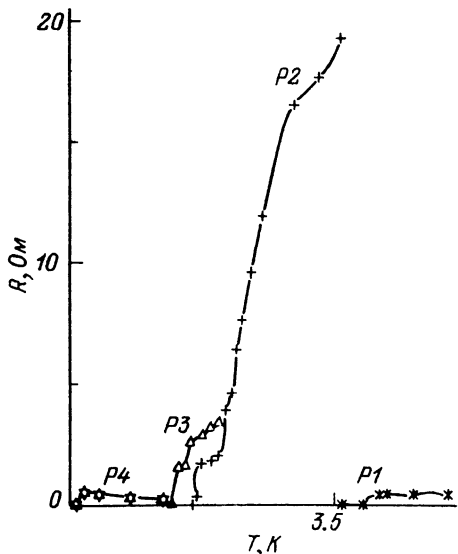


Рис. 7. Зависимость сопротивления структуры Sn—ПИ—Sn (R) от температуры при различных давлениях на структуру $P1 > P2 > P3 > P4$.

С уменьшением давления наблюдается также сдвиг T_k в сторону более низких температур (рис. 7). Аналогичный сдвиг T_k наблюдается в ультратонких металлических нитях при уменьшении их диаметра [29]. Интересно отметить поведение магнитосопротивления исследованных систем в продольном магнитном поле (рис. 8, а, б). Из рисунка видно, что с уменьшением давления сопротивление каналов возросло примерно на порядок и наблюдалось отрицательное магнитосопротивление.

Рассмотрим теперь поведение зависимости R от T у каналов при фиксированном давлении в постоянных продольных магнитных полях в области перехода

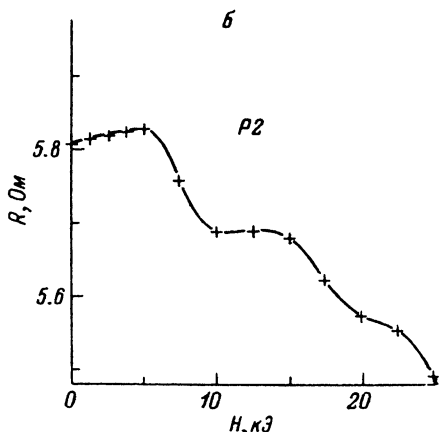
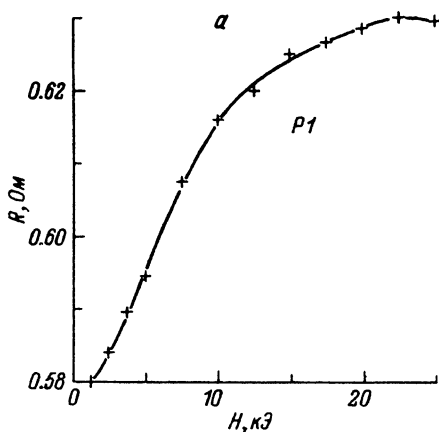


Рис. 8. Зависимости сопротивления (R) от магнитного поля для структуры Ge—ПИ—Cu при различных давлениях.

P , кг/см^2 : а — 17.1, б — 28.6.

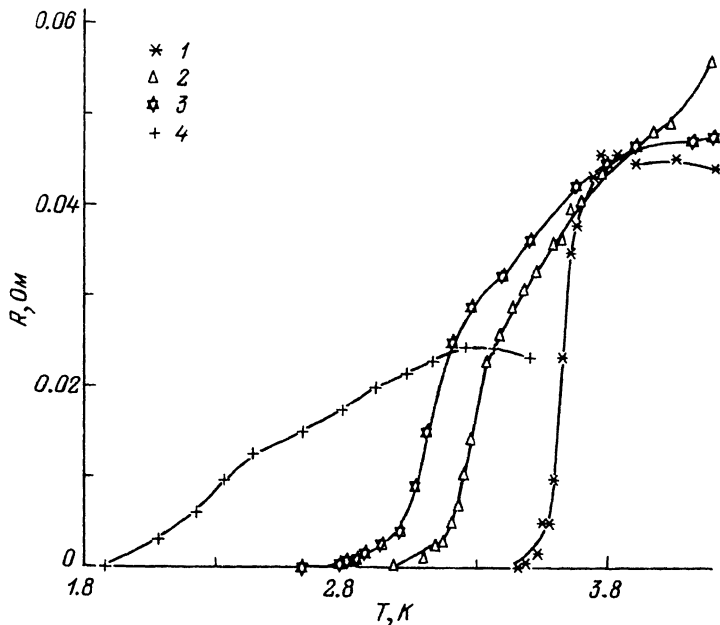


Рис. 9. Зависимость сопротивления структуры Sn—ПДФ—Sn от температуры при различных магнитных полях [7].

Значения H , ν : 1 — 0, 2 — 248, 3 — 372, 4 — 992.

нормальное—сверхпроводящее состояние. Из эксперимента следует, что чем больше H , тем более размытым по температуре становится переход (рис. 9).

Размытие сверхпроводящего перехода в десятые доли градуса характерно для ультратонких нитей металлов, у которых длина когерентности Гинзбурга—Ландау становится сравнимой или даже меньшей диаметра проводящей нити [30].

Из рис. 9 можно сделать вывод, что при малых H переход в сверхпроводящее состояние происходит по каналам с $d \gg \lambda$, и в этом случае температурный интервал перехода сравнительно узкий. С увеличением H каналы с большими диаметрами, согласно (2), переходят в нормальное состояние, а переход в сверхпроводящее состояние происходит уже по более тонким каналам, у которых диаметр становится сравнимым с длиной когерентности и вследствие этого происходит размытие температурного интервала перехода. Этот эксперимент свидетельствует в пользу многоканальной проводимости и подтверждает результаты исследования структуры Me—ПДФ—пленка жидкого кристалла (полупрозрачная для видимого света)—Me в [31].

Таким образом, в структуре металл—полимер—металл после переключения в Оп-состояние под постоянным давлением можно путем изменения механического давления управлять физическими свойствами проводящих каналов, изменять эффективную размерность системы, вплоть до получения квазиодномерных каналов.

В заключение отметим, что Оп-состояние можно перевести в Off-, пропуская через структуру Me—полимер—Me, достаточно сильный по амплитуде, но короткий по времени импульс тока. Затем снова можно создать Оп-состояние импульсом напряжения. Такие эффекты перезаписи информации характерны для стеклообразных, халькогенидных полупроводников [9], а также для гидrogenизированных аморфных кремниевых структур [32]. Было предложено несколько

моделей для объяснения эффекта резеписи в аморфных и стеклообразных полупроводниках, однако они едва ли могут быть применимы к исследуемым нами полимерным структурам. Этот эффект в тонких полимерных пленках требует отдельного рассмотрения.

Список литературы

- [1] Григоров Л. Н., Смирнова С. Г. // Деп. ВИНТИ 23.03.1988. № 2381—В88.
- [2] Ениколопан Н. С., Григоров Л. Н., Смирнова С. Г. // Письма в ЖЭТФ. 1989. Т. 49. С. 326—330.
- [3] Архангородский В. М., Гук Е. П., Ельяшевич А. М., Ионов А. Н. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 309. № 3. С. 634—638.
- [4] Grigovor L. N. et al. // *Macromol. Chem., Macromol. Symp.* 1990. V. 37. P. 177—181.
- [5] Григоров Л. Н., Смирнова С. Г., Демичева О. В. // Сверхпроводимость: ФХТ. 1991. Т. 4. Вып. 2. С. 399—408.
- [6] Архангородский В. М., Ионов А. Н., Тучкевич В. М., Шлимак И. С. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 51. № 1. С. 56—61.
- [7] Ionov A. N., Lachinov A. N., Rivkin M. M., Tuchkevich V. M. // *Sol. Stat. Comm.* 1992. in press.
- [8] Коломиец Б. Т., Лебедев Э. А. // Радиотехника и электроника. 1963. № 8. С. 2097—2098.
- [9] Ovshinsky S. R. // *Phys. Rev. Lett.* 1968. V. 21. N 20. P. 1450—1453.
- [10] Pender L. F., Fleming R. J. // *J. Appl. Phys.* 1975. V. 46. N 8. P. 3426—3431.
- [11] Segui Y., Bui A., Carchano H. // *J. Appl. Phys.* 1976. V. 47. N 1. P. 140—143.
- [12] Ионов А. Н., Тучкевич В. М. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 16. В. 16. С. 90—93.
- [13] De Gennes P. G. *Superconductivity of Metals and Alloys*, New York, 1966 / Пер. Де Жен П. Сверхпроводимость металлов и сплавов. М.: Мир, 1968.
- [14] Коломиец Б. Т., Калмыкова Н. П., Лебедев Э. А., Таксами И. А., Шпунт В. Х. // ФТП. 1980. Т. 14. В. 4. С. 726—730.
- [15] Mott N. F. *Metal-Insulator Transition*. London: Taylor-Francis, 1976 / Пер. Мотт Н. Ф. Переход металл—изолятор. М.: Наука, 1979.
- [16] Abrahams E., Anderson P. W., Liccardello D. C., Ramakrishnan T. V. // *Phys. Rev. Lett.* 1979. V. 42. N 10. P. 673—676.
- [17] Ельяшевич А. М., Ионов А. Н., Кудрявцев В. В., Ривкин М. М., Светличный В. М., Скляр И. Е., Тучкевич В. М. // ВМС. в печати.
- [18] Zherebov A. Yu., Lachinov A. N. // *Synth. Met.* 1991. V. 44. P. 99—102.
- [19] Lachinov A. N., Zherebov A. Yu. // *Proceeding simposium*, June 2—5, 1992. Strasbourg (France).
- [20] Электрические свойства полимеров / Под ред. Б. И. Сажина. Л.: Химия, 1986.
- [21] Kost J., Narkis M., Foux A. // *Polym. Eng. Sci.* 1983. V. 23. P. 567—572.
- [22] Etemad S., Quan X., Sanders N. A. // *Appl. Phys. Lett.* 1986. V. 48. P. 607—610.
- [23] Sakai Y., Sadoaka Y., Okada G. // *Polymer J.*, 1983. V. 15. N 3. P. 195.
- [24] Mott N. F., Twose W. D. // *Adv. Phys.* 1969. V. 10. N 38. P. 107—163.
- [25] Jackle J. // *Sol. Stat. Comm.* 1981. V. 39. N 77. P. 1261—1263.
- [26] Bogomolov V. N., Kolla E. V., Kumzerov Yu. A. // *Sol. Stat. Comm.* 1983. V. 46. N 5. P. 383—385.
- [27] Giordano N. // *Phys. Rev.* 1980. V. 22. N 12. P. 5635—5654.
- [28] Larkin A. I., Ovchinnikov Yu. N. // *J. Low Temp. Phys.* 1973. V. 10. Pt 3/4. P. 407—421.
- [29] Bogomolov V. N., Kolla E. V., Kumzerov Yu. A. // *Sol. Stat. Comm.* 1983. V. 46. N 2. P. 159—161.
- [30] Хознберг П. // УФН. 1970. Т. 102. В. 2. С. 239—243.
- [31] Складин О. А., Жеребов А. Ю., Лачинов А. Н., Чувилов А. Н., Делев В. А. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 51. В. 3. С. 141—144.
- [32] Lecomber P. G., Owen A. E., Spear W. E. // *J. Non-Cryst. Sol.* 1985. V. 78. P. 1373—1378.