

06;12

Влияние процесса формовки и электрического поля на переход диэлектрик–проводник в тонких пленках полигетероариленов

© Т.Г. Загуренко, В.М. Корнилов, А.Н. Лачинов

Институт физики молекул и кристаллов РАН,
450075 Уфа, Россия

(Поступило в Редакцию 19 мая 1998 г.)

Приведены результаты экспериментов по инициированию высокопроводящего состояния системы металл–полимер–металл методом вариации граничных условий с учетом возможного влияния диффузии материала электродов в полимерную пленку. Установлено, что на тонких пленках поли(фталидилиденбифенилилен)а отсутствует явление формовки, а переход в высокопроводящее состояние может происходить без внешнего источника электрического напряжения.

Аномально высокая проводимость в недопированных полимерах, как правило, наблюдается в тонких пленках. В связи с этим важное значение придается условиям, в которых формируется высокая проводимость, так как от этого зависит выбор модели для объяснения этого явления. В частности, в работе [1] такое состояние получали в полиимидных пленках толщиной $12\ \mu\text{m}$ методом "мягкого пробоя", который рассматривался как процесс формовки. Визуально были обнаружены следы "пробоя" в виде микроскопических отверстий. Исследования показали, что результатом такой формовки является обратимый эффект переключения при увеличении и уменьшении давления. В работе [1] было подтверждено, что воздействие давления на полимерную пленку в отсутствие приложенного электрического напряжения не приводит к появлению в этом полимере "сенсорного эффекта" [3] по давлению. Было сделано предположение о том, что при "мягком пробое" образуются соединения углерода с металлом, которые формируют высокопроводящую фазу вблизи отверстий.

В работе [4] переход в высокопроводящее состояние (ВПС) осуществлялся другим методом (вариацией граничных условий на поверхности раздела фаз металл–полимер) и на другом полимере — из класса полигетероариленов. Данный метод предполагает использование в качестве одного из электродов металла, меняющего свое агрегатное состояние в процессе измерений, что может создать благоприятные условия для формовки образца по типу "мягкого пробоя" [2]. В связи с этим целью настоящей работы явилось исследование влияния диффузии материала электродов в полимерную пленку и необходимости наличия электрического поля для перехода в ВПС при инициировании последнего методом вариации граничных условий. Идея экспериментов состояла в следующем.

1) Роль диффузии материала электродов в объем полимера предполагалось исследовать в экспериментах с жидким расплавленным электродом. При этом процесс диффузии должен был облегчаться несколькими факторами: агрегатным состоянием одного из электродов, приложенным электрическим полем напряженностью до $10^6\ \text{V/cm}$ и при переходе системы в высокопроводящее

состояние относительно большим током, протекающим через полимерную пленку. Согласно обсуждаемой гипотезе, за несколько первых циклов переходов низкопроводящее состояние (НПС)–ВПС–НПС и т.д. должна сформироваться металл–полимерная фаза, которая полностью определит электрофизические свойства системы, в частности и сам переход в высокопроводящее состояние по температуре. В связи с этим были проведены измерения проводимости системы металл–полимер–металл в циклах нагрев–охлаждение при последовательной замене на одной и той же полимерной пленке легкоплавких электродов (сплав Вуда или индий) на электроды из алюминия или меди. Предполагалось, что в случае, если диффузия материала электродов играет существенную роль при переходе системы из НПС в ВПС, кривая температурной зависимости тока, протекающего через образец, после замены электродов будет иметь при температурах переходов схожие особенности.

2) Влияние электрического поля на инициирование высокопроводящего состояния в полимерной пленке исследовалось в циклах нагрев–охлаждение в системе легкоплавкий металл–полимер–металл без использования электрического поля для зондирования проводящего состояния. В этом случае переход в высокопроводящее состояние можно регистрировать по исчезновению шумов на входе электрометрического вольтметра аналогично методике, использованной в [4].

В качестве объекта исследования был использован поли(фталидилиденбифенилилен) [5], в котором ранее наблюдались явления, связанные с генерацией ВПС [6]. Однородные пленки толщиной от 1 до $5\ \mu\text{m}$ получали методом центрифугирования раствора полимера в циклогексаноне. Экспериментальная ячейка представляла собой "сэндвич" типа металл–полимер–металл. В качестве нижнего электрода (электрода, на который отливали полимерную пленку) использовались медь или ванадий. В качестве верхнего электрода — металлы: сплав Вуда, индий, медь или алюминий. Методика измерения тока в экспериментальной цепи была подобна использованной ранее в [4]. Различие касалось измерений, которые проходили без использования внешнего источника тока. При этом электрометр ВК2-16 подключался непосредствен-

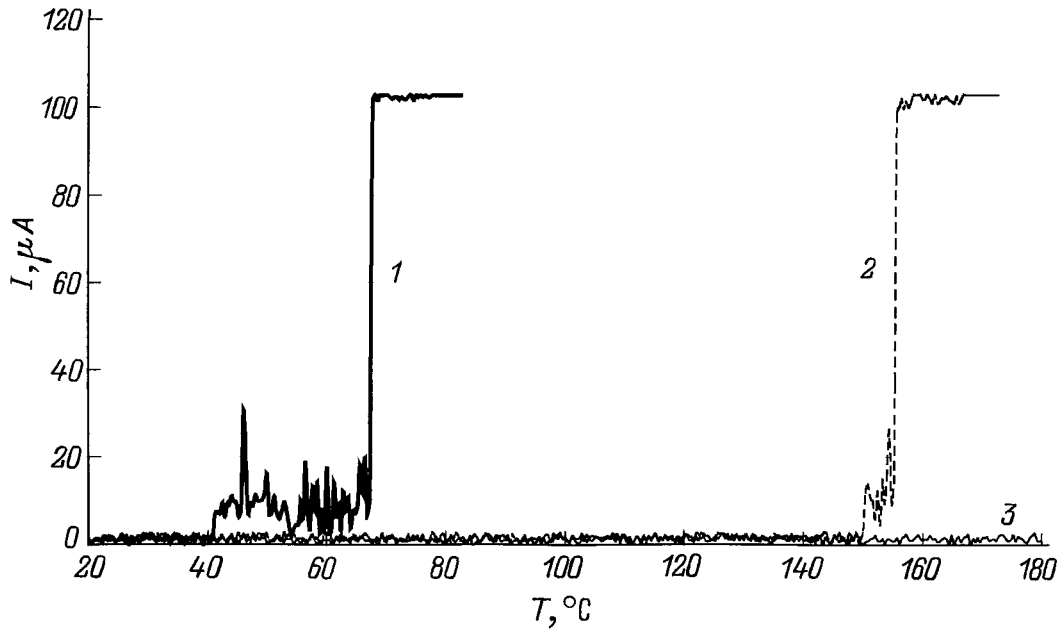


Рис. 1. Температурные зависимости тока через пленку поли(фталидилиденбифенилилен): 1 — верхний электрод из сплава Вуда, 2 — из индия, 3 — из меди. Толщина пленки $2 \mu\text{m}$, нижний электрод из ванадия, приложенное напряжение 5V , скорость нагрева 8 deg/min .

но к электродам измерительной ячейки. Измерительная ячейка помещалась в нагревательное устройство, позволяющее нагревать ячейку до 250°C с контролируемой скоростью изменения температуры.

На рис. 1 представлены типичные температурные зависимости тока через пленку толщиной $\sim 2 \mu\text{m}$ при последовательном использовании в качестве электродов сплава Вуда, индия, меди или алюминия. Необходимо отметить, что для пленок всех указанных толщин получились близкие результаты, поэтому мы приводим здесь наиболее типичные для толщины $2 \mu\text{m}$. При комнатной температуре полимерная пленка имеет удельную проводимость $\sim 10^{-14} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ и значение тока, протекающего через образец, фактически равно приборному нулю.

В интервале температур, соответствующих процессу предплавления сплава Вуда ($40\text{--}45^\circ\text{C}$), наблюдалось резкое возрастание флуктуаций тока в измерительной цепи. Достижение температуры плавления сплава Вуда приводило к резкому уменьшению сопротивления образца до $0.1\text{--}5 \Omega$, что свидетельствовало о переходе полимерной пленки в высокопроводящее состояние (кривая 1 на рис. 1).

Аналогичные закономерности в ходе зависимости $I(T)$ были зарегистрированы в случае использования электрода из индия, за исключением интервала температур, который смещался в область температуры плавления индия. Флуктуации тока в этом случае начинали наблюдаться вблизи 140°C , переход в ВПС происходил при температуре плавления 156°C (кривая 2 на рис. 1).

При охлаждении образца вблизи температуры кристаллизации электрода наблюдалось возрастание флук-

туаций тока. Переход в исходное низкопроводящее состояние происходил ниже температуры присталлизации с задержкой в $1\text{--}5^\circ\text{C}$. Этот гистерезис, по-видимому, можно объяснить методическими особенностями эксперимента.

Измерительных циклов проводилось не менее десяти. Каких-либо отличий в характере переходов из НПС в ВПС в зависимости от их количества обнаружено не было. Таким образом, после проведения измерений с легкоплавкими металлами общее количество циклов измерения на одном и том же месте полимерной пленки было не менее двадцати, что, по-видимому, свидетельствует о слабом влиянии процессов диффузии металлов в полимер на формирование высокопроводящего состояния.

Последующее использование в качестве зондирующих медных или алюминиевых электродов, которые не плавятся в выбранном экспериментальном температурном интервале, привело к полному исчезновению каких-либо особенностей в протекании тока во всем измеряемом интервале температур (кривая 3 на рис. 1).

Рассмотрим результаты второй группы экспериментов. На рис. 2 представлена зависимость амплитуды электрического сигнала на входе электрометра, подключенного непосредственно к полимерному образцу, от температуры. В этом эксперименте использовались те же металлы: сплав Вуда и индий.

При комнатной температуре на электродах была зарегистрирована разность потенциалов U , обусловленная, по-видимому, полем объемного заряда и контактной разностью потенциалов. Величина сигнала U возрастала при

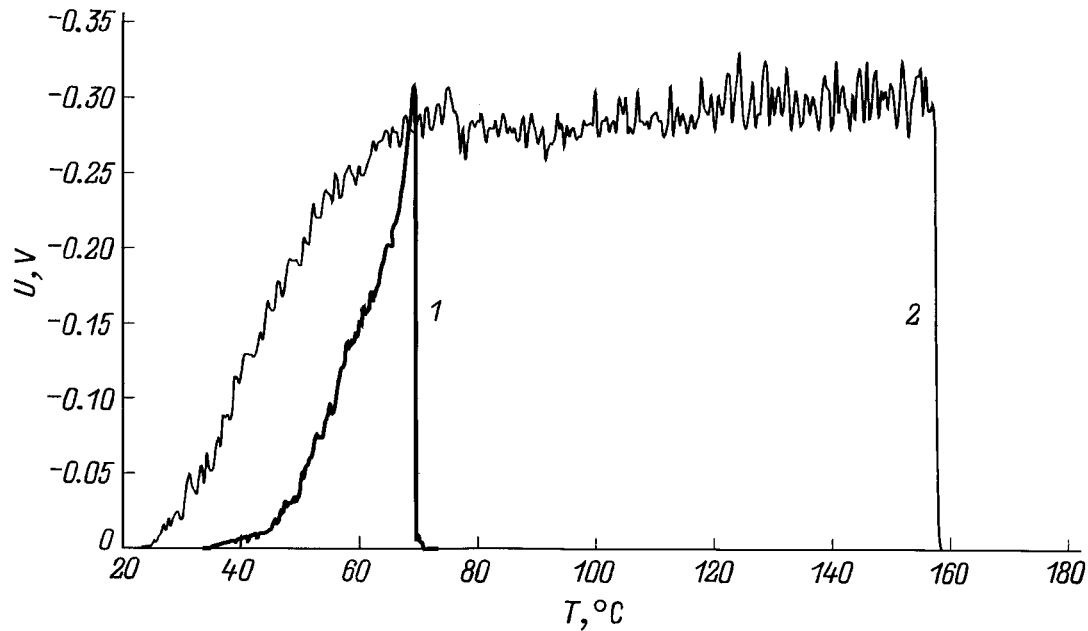


Рис. 2. Температурные зависимости контактной разности потенциалов между электродами U : 1 — верхний электрод из сплава Вуда, 2 — из индия. Толщина пленки $2 \mu\text{m}$, нижний электрод из ванадия, скорость нагрева 8 deg/min .

увеличении температуры вплоть до температуры, близкой к плавлению электрода. При ее достижении разность потенциалов резко уменьшалась до приборного нуля. Для того чтобы убедиться в правильной интерпретации изменения регистрируемого сигнала в ряде случаев при температуре, превышающей температуру плавления электрода, проводились контрольные измерения проводимости образца. Все контрольные измерения показали, что образцы находились в ВПС. Таким образом, было установлено следующее:

1. В тонких пленках поли(фталидилиденбифенилен)а отсутствует явление формовки, характерное для других полимеров [1], т. е. первый цикл измерения на свежеприготовленной пленке принципиально не отличается по своим характеристикам от последующих.

2. Влияния модификации полимера в результате диффузии металла в его объем на характеристики перехода диэлектрик–проводник не обнаружено.

3. Переход в высокопроводящее состояние может происходить без источника электрического напряжения в цепи электрического питания полимерного образца. Для перехода достаточно поля объемного заряда полимера, природа которого пока неясна.

Отличие полученных результатов от опубликованных ранее в [1] можно объяснить тем, что для пленок полимеров толщина около $1\text{--}5 \mu\text{m}$ является критической, т. е. для образцов, толщина которых меньше указанной, переход в ВПС происходит по электронному механизму, при больших толщинах — по электронно-тепловому механизму. Подобные ограничения по толщине отмечались ранее на таких объектах, как аморфные окислы [7], халькогенидные стекла [8], в том числе на полимерах [9]. Как

плавило, увеличение толщины образца существенным образом влияет на механизмы формовки и приводит к определенному разрушению пленочного образца.

Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ грант № 96-02-19208.

Список литературы

- [1] Ельяшевич А.М., Ионов А.Н., Тучкевич В.М. и др. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. С. 8.
- [2] Ельяшевич А.М., Ионов А.Н., Ривкин М.М. и др. // ФТТ. 1992. Т. 34. С. 3457.
- [3] Ельяшевич А.М., Ионов А.Н., Кудрявцев В.В. // ВМС. 1993. Т. 35. С. 50.
- [4] Корнилов В.М., Лачинов А.Н. // ЖЭТФ. 1997. Т. 111. С. 1.
- [5] Золотухин М.Г., Ковардаков В.А., Салазкин С.Н. и др. // ВМС. 1984. Т. А26. С. 6.
- [6] Лачинов А.Н., Жеребов А.Ю., Корнилов В.М. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 52. С. 2.
- [7] Дирнлей Дж., Стоунхэм А., Морган Д. // УФН. 1974. Т. 112. С. 83.
- [8] Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках / Под ред. К.Д. Цендина. СПб.: Наука, 1996. 486 с.
- [9] Pender L.F., Fleming R.J. // J. Appl. Phys. 1975. Vol. 46. P. 3426.