

05;06;11;12

К эффекту переключения полимерной пленки в высокопроводящее состояние при плавлении металлического электрода

© М.Н. Николаева,¹ М.С. Дунаевский,² А.Н. Ионов²¹ Институт высокомолекулярных соединений РАН,
199004 Санкт-Петербург, Россия² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: marianna_n@mail.ru

(Поступило в Редакцию 4 марта 2009 г.)

Показано, что эффект переключения высокоомной полисилоксанимидной пленки в высокопроводящее состояние при плавлении легкоплавкого электрода не связан с изменением работы выхода из металла.

Введение

В работах [1,2] сообщалось о переключении из низкопроводящего в высокопроводящее состояние термостойкого полидифениленфталида в допробивном электрическом поле при плавлении легкоплавких металлических электродов. Полимерная пленка толщиной чуть более микрона находилась между массивными электродами, толщина которых значительно превосходила толщину полимерной пленки. В качестве легкоплавких металлов использовались галлий, сплав Вуда, индий и олово. При температуре, близкой к температуре плавления металла электрода, для всех используемых в экспериментах электродов наблюдалось переключение полимера из диэлектрического в высокопроводящее состояние, которое сохранялось и при дальнейшем нагреве до критической температуры, соответствующей началу деструкции полимера. Эффект был обратимым, т.е. при охлаждении структуры металл–полимер–металл она возвращалась в исходное диэлектрическое состояние при температуре, близкой к температуре затвердевания металла. Каких-либо отличий в характере переходов в зависимости от количества переключений обнаружено не было. Объяснение эффекта многократного обратимого переключения структур металл–диэлектрик при температуре плавления электрода связывалось авторами указанных выше работ с уменьшением работы выхода электронов из металла при его плавлении. Вследствие этого увеличивалась плотность электронного заряда в полимерной пленке и происходило ее переключение в высокопроводящее состояние.

Однако при изменении агрегатного состояния тела при его плавлении или затвердевании работа выхода электрона практически не меняется, происходит только скачкообразное изменение температурного коэффициента работы выхода электрона [3]. Обнаруженный фотоэлектрическим методом [4], позволяющим непрерывно измерять быстрые изменения работы выхода электрона, скачок работы выхода в точке плавления олова, индия, галлия и некоторых других металлов не превышает одного процента [5], что вряд ли может привести к эффекту

переключения полимера в проводящее состояние. На это указывает также тот факт, что с галлиевыми электродами также наблюдалось переключение в проводящее состояние в момент плавления галлия [1], хотя при этом его работа выхода возрастает, в отличие от Sn и In, где она падает [5].

Необходимо отметить, что определение работы выхода разных веществ в экспериментах по физической электронике проводится с хорошо очищенными катодами и в достаточно хорошем вакууме [3]. В противном случае осаждение на поверхности катода мономолекулярного слоя чужеродных атомов может приводить к изменению как работы выхода (к увеличению или уменьшению), так и ее температурного коэффициента. Ясно, что в таком случае наблюдение изменений работы выхода на один процент с загрязненной поверхностью станет невозможным. Поэтому, вероятнее всего, следует искать другую причину, ответственную за эффект переключения полимерной пленки в проводящее состояние при температуре плавления электрода.

С этой целью нами были проведены эксперименты с термостойким имидсилоксановым блок-сополимером ПСИ-20 (далее — *полисилоксанимид*) (температура деструкции полимера более 300°C), в котором, как и в полимере, исследуемом в работах [1,2], наблюдается эффект высокой проводимости в структурах металл–полимер–металл, если толщина полимерной пленки не превышает приблизительно 1 μm [6,7]. При этом использовались не массивные электроды как в работе [1], а пленочные, толщиной меньше толщины полимерной пленки.

Экспериментальная часть

Образцы для исследований готовились следующим образом. Вначале на подложку из стекла напылялся слой из легкоплавкого металла (In, Sn) в вакууме 10^{-5} – 10^{-6} Торр толщиной не более одного микрона. После этого на легкоплавкий металл наносился полисилоксанимид из 5%-ного раствора в N-метилпирролидоне

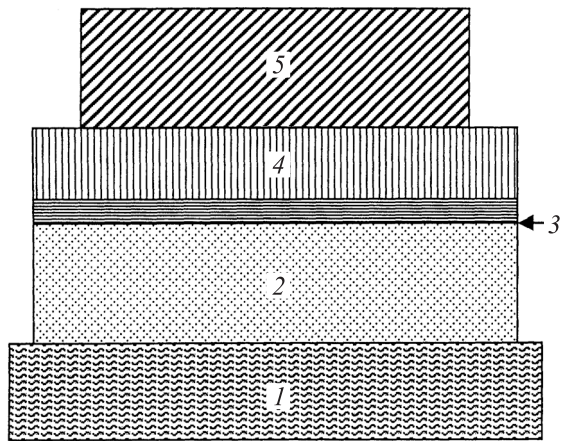


Рис. 1. Схема исследуемой структуры металл–полимер–металл: 1 — нагреватель; 2 — стеклянная подложка; 3 — напыленный легкоплавкий металл; 4 — полимерная пленка; 5 — массивный тугоплавкий электрод.

при комнатной температуре и атмосферном давлении. После сушки при 100°C в течение двух часов получались полимерные пленки толщиной чуть больше одного микрона ($1.1\text{--}1.3\ \mu\text{m}$). Толщина напыленного металлического слоя и полимерных пленок определялась с помощью интерференционного микроскопа МИИ-7. Контакт с верхней поверхностью полимера осуществлялся через золотую фольгу толщиной $30\ \mu\text{m}$ (рис. 1). Нагреватель располагался под подложкой. Температура измерялась с помощью термопары. Скорость нагрева была $5\ \text{deg}/\text{min}$, а нагрев производился до температуры, превышающей температуру плавления электрода примерно на 20°C . Для регистрации тока подавалось напряжение в несколько вольт через сопротивление нагрузки так, что напряженность электрического поля на полимерной пленке в диэлектрическом состоянии была много меньше пробивной — $10^6\ \text{V}/\text{cm}$.

Результаты и их обсуждение

Эксперимент показал, что при такой схеме нанесения легкоплавких контактов во всех исследованных нами структурах металл–полимер–металл при достижении температуры плавления легкоплавкого электрода переключения из диэлектрического в высокопроводящее состояние не наблюдается.

В то же время, когда массивные легкоплавкие металлы (сплав Вуда — $T_m = 68$, Розе — 92 , In — 157 , Sn — 238°C) располагались по той же схеме, что и в работе [1], т.е. находились в механическом контакте с верхней поверхностью полимера, наблюдалось переключение в высокопроводящее состояние при соответствующих значениях температуры плавления легкоплавких электродов. При этом во многих случаях наблюдаемые нами переключения были необратимыми, т.е. при температуре затвердевания легкоплавкого

электрода полисилоксанимидная пленка не переходила в первоначальное диэлектрическое состояние, а происходило только увеличение сопротивления на 2–3 порядка. Повторный нагрев структуры восстанавливал более низкое сопротивление ($0.5\text{--}1\ \Omega$) при температуре плавления электрода. Однако образец после нескольких циклов нагрев–охлаждение оставался в высокопроводящем состоянии и больше не реагировал на плавление электрода.

Таким образом, эффект переключения в высокопроводящее состояние полисилоксанимидной пленки при плавлении легкоплавких электродов оказался зависимым от способа их нанесения на полимер. Это полностью исключает объяснение эффекта моделью, связанной с изменением работы выхода электрона из металла при изменении его агрегатного состояния.

Полагаем, что при плавлении прижимного объемного контакта, расположенного на верхней поверхности полимерной пленки, переключение в высокопроводящее состояние может быть связано с увеличением контактирующей площади между полимером и металлом [8]. Последнее утверждение подтверждается тем

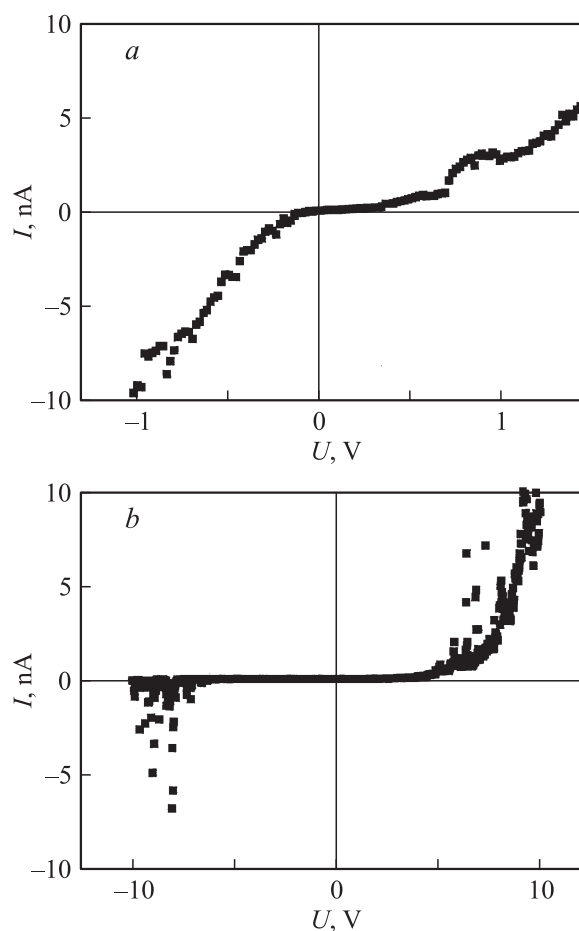


Рис. 2. Типичные вольт-амперные характеристики, полученные для микронных пленок ПСИ-20 на золотых подложках с помощью АСМ-зондов с разным радиусом кривизны R : a — $R = 70$, b — $30\ \text{nm}$.

фактом, что вероятность обнаружить проводящий канал на поверхности полисилоксанимидной пленки зависит от контактирующей площади. Так, на рис. 2 представлены типичные вольт-амперные зависимости, полученные с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) при одинаковой прижимной силе зондов АСМ к одной и той же поверхности полисилоксанимида, но с разными радиусами кривизны зондов: 70 (а) и 30 nm (b). Как видно из рисунка, в случае радиуса АСМ-зонда, равного 30 nm, на поверхности полимера не удалось обнаружить проводящих каналов в диапазоне приложенных к АСМ-зонду напряжений до 5 V по абсолютной величине. В то же время при радиусе 70 nm нами наблюдались многочисленные проводящие каналы уже при напряжении в несколько долей вольта. Следует также отметить, что ранее уже отмечалась зависимость между контактирующей площадью металл–полимер и видом температурной зависимости сопротивления структуры сверхпроводник–полимер–сверхпроводник [9].

Заключение

Из экспериментов, в которых разными способами были изготовлены легкоплавкие электроды, следует, что скачкообразное увеличение проводимости у полимерных пленок при плавлении металла электродов, вероятнее всего, связано с изменением контактирующей площади металл–полимер, а не с изменением работы выхода электрона в точке плавления металла.

Список литературы

- [1] Загуренко Т.Г., Корнилов В.М., Лачинов А.Н. // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 8. С. 27.
- [2] Лачинов А.Н., Воробьева Н.В. // УФН. 2006. Т. 176. № 12. С. 1249.
- [3] Добрецов Л.Н., Гомоюнова М.В. Эмиссионная электроника. М.: Наука, 1966. 151 с.
- [4] Алчагиров Б.Б., Калажоков Х.Х., Хоконов Х.Б. // Изв. Акад. наук. Сер. физ. 1991. Т. 55. № 12. С. 2463.
- [5] Ibragimov Kh.I., Korol'kov V.A. // Inorganic Materials. 2001. Vol. 37. N 6. P. 567.
- [6] Ionov A.N., Svetlichnyi V.M., Rentzsch R. // 12th Int. Symp. „Nanostructures: Physics and Technology“. St.Petersburg, 2004. P. 350.
- [7] Ionov A.N., Svetlichnyi V.M., Rentzsch R. // Phys. Stat. Sol. (c). 2004. Vol. 1. N 1. P. 156.
- [8] Nikolaeva M.N., Dunaevskii M.S., Ionov A.N. // 6th Int. Symp. „Molecular Mobility and Order in Polymer Systems“. 2008. P. 169.
- [9] Rentzsch R., Ionov A.N. // Phys. Stat. Sol. (c). 2008. Vol. 9. N 5. P. 735.