

12

© 1991

ЛОКАЛЬНАЯ ПРОВОДИМОСТЬ
ТОНКИХ ПЛЕНОК ПОЛИМЕРОВ

О.А. С к а л д и н

В последнее время появился ряд работ [1, 2], в которых описывалось спонтанно возникающее проводящее состояние в тонких пленках полимеров. Там же было высказано предположение о том, что в таких пленках происходит формирование проводящих каналов. В работе [3] структура проводящей полимерной пленки была визуализирована с помощью жидкого кристалла. Однако до сих пор нет убедительных оценок размеров и электропроводности таких каналов, что существенно затрудняет интерпретацию экспериментальных результатов.

Целью настоящей работы явилось изучение локальных параметров микроканалов в тонких пленках полимеров и оценка их проводимости. Для решения поставленной задачи использовались жидкокристаллические слои нематического типа МББА толщиной $d \sim 20$ мкм с гомеотропной ориентацией молекул, которые наносились на полимерные пленки, отлитые на стеклянной подложке с прозрачным проводящим покрытием из SnO_2 или полупрозрачным из Cu методом центрифугирования. Идея эксперимента состояла в использовании высокой чувствительности нематического жидкого кристалла (НЖК) к внешним воздействиям, в частности электрического поля, которое меняет его локальные оптические свойства. Исследования электрооптического эффекта проводились поляризационно-оптическими методами на базе микроскопа „Amplival-Pol U” с фотометрической приставкой СФН-10 (рис. 1). Изучался полимер полидифениленфталид, в котором при уменьшении толщины пленки спонтанно реализуется высокопроводящее состояние с усредненной по площади образца проводимостью $\sigma \sim 10$ (Ом·см) $^{-1}$. В данной работе исследовались полимерные пленки субмикронной толщины $h \sim 250 \div 300$ нм, в которых проводящее состояние возникало спонтанно в процессе формирования пленки из раствора.

Рассмотрим результаты исследований системы НЖК – полимерная проводящая пленка. При помещении ее во внешнее электрическое поле в жидком кристалле наблюдается локальный электрооптический эффект. Характерное распределение оптических осей ЖК показано на рис. 1. В целом оптическая картина представляет из себя систему сферолитов, что свидетельствует о неоднородном распределении силовых линий электрического поля на границе НЖК–полимер. Причиной возникновения локального электрооптического эффекта в НЖК, как показано в [3], являются проводящие микро-

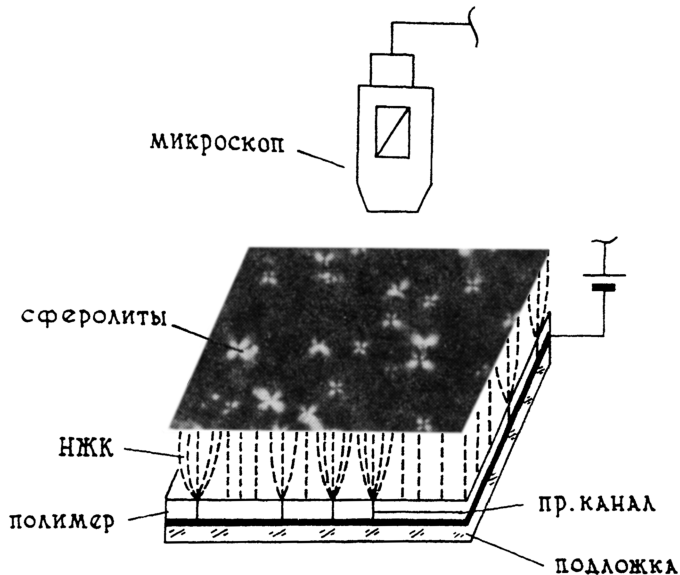


Рис. 1. Экспериментальная ячейка с НЖК и полимером.

каналы в полимере (рис. 1), которые при переключении в непроводящее состояние „залечиваются“. Относительная величина локального просветления в этом случае $I'_i = I_i / I_0 = I'_i(U, R_i)$ зависит от приложенной разности потенциалов U к системе полимер-НЖК и локального эффективного „сопротивления“ микроканала R_i (I_0 — интенсивность падающего света, I_i — регистрируемая интенсивность необыкновенного луча). Рассмотрим взаимосвязь электропроводности микроканалов с величиной локального двулучепреломления.

Определим интегральный оптический отклик $I'_\Sigma = \sum_{i=1}^{n_k} I'_i(U, R_i)$

НЖК-слоя в проводящем состоянии как зависимость от приложенного напряжения U ($n_k = \rho \cdot S_k$ — количество сферолитов, содержащихся в площади S_k , вырезаемой оптическим микроскопом, $\rho \sim 5 \cdot 10^3$ кан/см² — поверхностная плотность каналов). Эту процедуру повторим при различных оптических зондах и пронормируем относительную величину интенсивности необыкновенного луча I'_Σ на n_k каналов:

$$I'_0 = I'_\Sigma / n_k = 1/n_k \cdot \sum_{i=1}^{n_k} I'_i(U, R_i) = I'_0(U, R_{eff}),$$

где $R_{eff} = N \cdot R_{обр}$ — сопротивление эффективного микроканала, которому соответствует оптический отклик $I'_0(U, R_{eff})$, $R_{обр} \sim \sim 0.1$ Ом — общее сопротивление системы полимер-медная подложка,

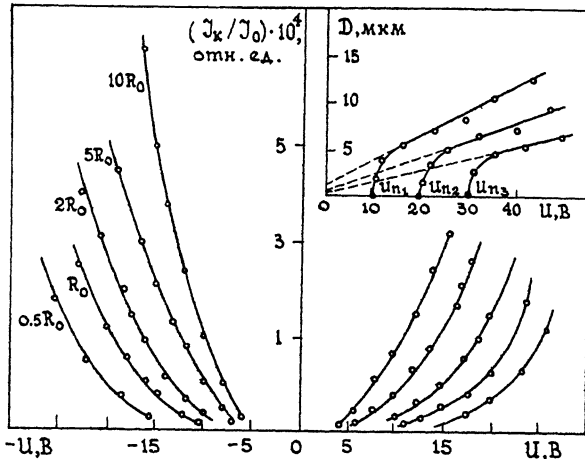


Рис. 2. Полевые зависимости локального оптического отклика НЖК-слоя. $I'_0(U, R_{eff} = R_0)$ – калибровочная зависимость. На вставке изображены зависимости размеров сферолитов $D_i(U)$ от приложенного напряжения. Показаны пороговые напряжения возникновения сферолитов $U_{пор}$.

N – общее число каналов в полимерном образце. При этом зависимость $I'_0 = I'_0(U, R_{eff})$ фактически является калибровочной для данного образца. Допустим теперь, что имеется $n = n_k$ одинаковых каналов, тогда оптический отклик от соответствующей системы сферолитов будет $I'_\Sigma = n_k I'_0(U, R_{eff}) = I'_k(U, R_k)$, где $R_k = R_{eff} \cdot n_k^{-1}$, т.к. каналы в этом случае представляют из себя систему параллельно включенных проводников. Отсюда, $I'_k(U, R_{eff} \cdot n_k^{-1}) = R_{eff} I'_0(U, R_{eff}) / (R_{eff} \cdot n_k^{-1})$, что эквивалентно представлению функции отклика I'_k в виде:

$$I'_k = F(U) / R_k, \quad (1)$$

где $F(U) = R_{eff} I'_0(U, R_{eff})$ – функция только напряжения U . Такая запись является справедливой, т.к. R_{eff} есть константа для данного образца. При $R_k = R_{eff} \cdot n_k^{-1} = R_i$, где R_i – эффективное сопротивление системы реальный канал-подложка, $I'_k = I'_i$ будет соответствовать оптическому отклику одного i -го канала. Из формулы (1) следует, что отношение оптических откликов в НЖК, определяемых любыми двумя проводящими i и l каналами обратно пропорционально их сопротивлениям $I'_i / I'_l = R_l / R_i$. Таким образом, зная калибровочную зависимость $I'_0 = I'_0(U, R_0)$ и, измеряя локальный оптический отклик в окрестности какого-либо канала в ЖК, получаем семейство зависимостей (рис. 2), позволяющее определить эффективное сопротивление любого

канала. Анизотропия электрооптического эффекта при изменении направления приложенного электрического поля (рис. 2) может быть следствием либо контактной разности потенциалов на границе полимер-медная подложка, либо из-за наличия скачка потенциала на границе раздела НЖК - полимер за счет поверхностной поляризации [4].

Для вычисления проводимости каналов необходимо знать их поперечные размеры. На вставке рис. 2 представлены зависимости размеров сферолитов от приложенного напряжения $D(U)$. Диаметр каналов можно определить путем аппроксимации линейного участка зависимости $D(U)$ до пересечения с осью абсцисс. Более точно размеры вычисляются по эмпирической формуле

$D_k \approx 47/U_{пор}^2$ [5] ($U_{пор}$ - пороговое напряжение возникновения сферолитов). Рассмотрим, например, три сферолита с пороговыми напряжениями возникновения $U_{1п}=10$ В, $U_{2п}=20$ В, $U_{3п}=30$ В. Размеры соответствующих каналов будут $D_{1к} \approx$

≈ 500 , $D_{2к} \approx 150$, $D_{3к} \approx 50$ нм. Определим экспериментально отношение оптических откликов от этих сферолитов I_1' :

$I_2' : I_3' \approx 10^2 : 30 : 1$ и отношение эффективных сопротивлений $R_1 : R_2 : R_3 \approx 10^{-2} : 3 \cdot 10^{-1} : 1$. Последнее подтверждает соотношение (1). Отсюда, имея ввиду выполнение в системе полимер-подложка при малых напряжениях закона Ома [1], приходим к выводу, что эффективная проводимость системы медная подложка-проводящий канал приблизительно постоянна

и составляет величину $\sigma \sim 3 \cdot 10^5 (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$, т.е. ограничивается проводимостью материала электрода. Последнее подтверждается данными аналогичных измерений проведенных с использованием подложки из SnO_2 .

Эффективность рассмотренного выше метода оценки параметров проводящих каналов в диэлектрической полимерной матрице хорошо подтверждается как результатами измерения проводимости канала четырехзондовым методом, так и оценкой их размеров по косвенным электрофизическим измерениям [6].

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Ениколопан Н.С., Григорьев Л.Н., Смирнова С.Г. // Письма в ЖЭТФ. 1989. Т. 6. С. 326.
- [2] Архангородский В.М., Гук Е.Г., Ельяшевич А.М., Ионов А.Н., Тучкевич В.М., Шлимак И.С. // ДАН СССР, 1989. Т. 309. С. 603.

- [3] Скалдин О.А., Жеребов А.Ю. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1989. Т. 51. В. 3. С. 141-144.
- [4] Чувывров А.Н., Закирова А.Д. // Письма в ЖТФ. 1981. Т. 7. В. 23. С. 1426-1429.
- [5] Невская Г.Е., Рубцов А.Е. // Поверхность; физика, химия, механика. 1989. Т. 7. С. 117-124.
- [6] Архангородский В.М., Ионов А.Н. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1989. Т. 51. В. 1. С. 56.

Поступило в Редакцию
22 августа 1991 г.