

05.2;12

Аномально высокая проводимость в тонкой пленке полифталидидилиденбифенилена

© В.А. Закревский, А.Н. Ионов, А.Н. Лачинов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург
Институт физики молекул и кристаллов РАН, Уфа

Поступило в Редакцию 6 апреля 1998 г.

Впервые в тонкой пленке полифталидидилиденбифенилена, помещенной между двумя металлическими электродами без приложения электрического поля, но под действием небольшого, одноосного механического давления обнаружено возникновение аномально высокой проводимости.

В последние годы появился целый ряд сообщений о наблюдении высокой проводимости в полимерных пленках (см., например, [1] и ссылки в ней). Приведенные в них неожиданные результаты привлекли внимание исследователей. Однако общепризнанного объяснения наблюдавшихся фактов к настоящему времени не найдено и, в частности, из-за неоднозначной, по нашему мнению, трактовки тех возможных последствий, к которым могут привести различные условия проведения эксперимента. Поэтому во вводной части нашей работы мы остановимся лишь на некоторых из полученных к настоящему времени результатах.

В работе [2] установлено, что тонкая ($d \cong 1-2 \mu\text{m}$) пленка поли(3,3''-фталидидилиден-4,4''-бифенилена)¹ (ПФБ), одного из представителей большого класса полимеров — полифталидидиленариленов, переключается в высокопроводящее состояние в электрическом поле относительно невысокой напряженности ($E < 10^3 \text{ V/cm}$), если к металлическим электродам приложить небольшое ($P < 10^5 \text{ Pa}$) одноосное механическое давление. В [3] было показано, что если металлические электроды были в сверхпроводящем состоянии, то проводимость такой сэндвич-структуры была столь высокой, что приборами регистрировался

¹ В работе [1] этот полимер назывался полидифениленфталид. Настоящее название приведено в соответствие с международной классификацией — poly(3,3''-phthalidyldiene-4,4''-biphenylene) — и более точно описывает структуру полимера.

технический нуль сопротивления. Такой же эффект наблюдался и на пленках окисленного полипропилена [1,4] и полиимида [5].

В эффектах переключения полимерных пленок ключевыми параметрами являются напряженность электрического поля и величина электрического тока, при которых происходит резкое изменение проводимости материала. Эти параметры могут определять механизм возникновения высокопроводящего состояния в полимере. Так, например, при переключении сравнительно толстых полиимидных пленок ($d \sim 12 \mu\text{m}$), помещенных между легкоплавкими электродами, в электрическом поле с напряженностью, близкой к пробивной ($E \sim 10^6 \text{ V/cm}$), и без специального ограничения пробивного тока между электродами сквозь полимерную пленку прорастает металлический дендрит [6]. Ясно, что в этом случае полимер будет зашунтирован металлическим мостиком. Как было показано в [4,5], полимерные пленки с толщинами 3–5 μm переключаются в высокопроводящее состояние в электрическом поле относительно невысокой напряженности ($E < 10^3 \text{ V/cm}$). При ограничении пробивного тока до 10–100 μA сплошной металлический дендрит уже не образуется. Однако в тех же работах не исключалось присутствие материала электродов, например, в виде отдельных микрочастиц в полимерной матрице. В этом случае эффект аномально высокой проводимости мог быть связан с проводящим каналом уже с модифицированным полимером, отличающимся по своей структуре от того полимера, который был до переключения в высокопроводящее состояние.

Целью настоящей работы являлось, в частности, получение новых экспериментальных данных об условиях возникновения высокопроводящего состояния и обсуждение возможной причины появления в пленке проводящих каналов. В первую очередь были проведены опыты по изучению свойств тонких пленок полифталидилиденбифенилена, подвергнутых воздействию одноосного давления в отсутствие внешнего электрического поля.

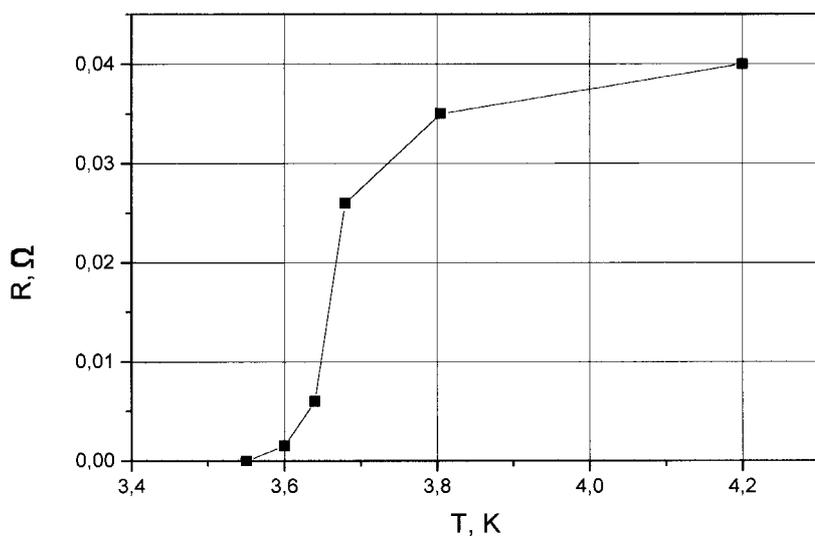
В качестве полимерного образца использовалась пленка ПФБ толщиной $\sim 1 \mu\text{m}$. В качестве материала для электродов было выбрано олово; диаметр электродов был равен 15 mm. Пленка ПФБ наносилась из раствора циклогексана непосредственно на полированную поверхность одного из оловянных электродов методом центрифугирования. Затем пленка выдерживалась в сушильном шкафу в течение 60 min при температуре 100°C для удаления растворителя — циклогексанона. Второй

оловянный электрод прижимался к полимерной пленке с небольшим усилием.

Регистрация возникновения проводящего состояния в такой сэндвич-структуре осуществлялась следующим способом. Электроды сэндвич-структуры подключались к цифровому вольтметру с достаточно большим входным сопротивлением ($R_v > 10^8 \Omega$). В диэлектрическом состоянии, когда сопротивление сэндвич-структуры R_s ($R_s > 10^{14} \Omega$) превышало входное сопротивление вольтметра R_v , на индикаторе вольтметра регистрировалось небольшое шумовое напряжение флуктуационного характера величиной не более нескольких милливольт, связанное с внешними наводками на входную цепь вольтметра. В процессе повышения давления при достижении порогового давления ($\sim 10^4$ Па) происходил переход из диэлектрического в проводящее состояние, в результате чего R_s становилось много меньше R_v . В этом случае наведенный на входе вольтметра сигнал исчезал и вольтметр показывал нулевое напряжение.

Далее была предпринята попытка измерить сопротивление пленки. Для этого сэндвич-структура, в которой было создано проводящее состояние только внешним механическим давлением, помещалась в гелиевый криостат. После достижения проводящего состояния в сэндвич-структуре при комнатной температуре и во время охлаждения гелиевого криостата до азотной температуры металлические электроды сэндвич-структуры замыкались между собой для исключения наводки статического электричества от внешних, неконтролируемых источников электромагнитного излучения. В области температур 4.2–300 К сопротивление исследуемой сэндвич-структуры было неизменным и составляло $\sim 0.04 \Omega$. Для измерения температурной зависимости сопротивление ниже 4.2 К был выбран ток величиной $100 \mu\text{A}$, который задавался большим нагрузочным сопротивлением, а падение напряжения измерялось вольтметром на сэндвич-структуре.

На рисунке представлена температурная зависимость сопротивления сэндвич-структуры олово–ПФБ–олово. Как известно, олово переходит в сверхпроводящее состояние при температуре $T_c \cong 3.7$ К. Следовательно, при температурах $T < 3.7$ К сопротивлением растекания в электродах можно пренебречь и все измеряемое сопротивление будет определяться только проводящим полимерным каналом. Как видно из рисунка, при $T \leq 3.7$ К происходит резкое падение сопротивления, а при $T < 3.6$ К сопротивление структуры не превышает 0.001Ω , что является пределом разрешения используемой аппаратуры.



Зависимость сопротивления структуры Sn-ПФБ-Sn от температуры при внешнем одноосном давлении $\sim 10^4$ Па.

Высокопроводящее состояние в сэндвич-структуре получено при таких экспериментальных условиях, когда нет сомнений в том, что материал электродов не присутствует в полимерной пленке. Таким образом, высокопроводящее состояние является собственным физическим свойством сэндвич-структуры металл-ПФБ пленка-металл.

Высокопроводящее состояние предполагает наличие большой концентрации свободных носителей с достаточно высокой подвижностью. В рассматриваемом случае носители инжектируются в полимер из электродов.

Электризация полимеров при их контакте с металлами (перенос зарядов через интерфейс) — известное явление, изучавшееся в ряде работ [7–9]. Считается, что перешедшие в полимер электроны захватываются глубокими локальными состояниями, лежащими вблизи уровня Ферми металла [9]. Глубокие уровни связаны с молекулярными фрагментами (атомными группировками) с большим положительным сродством к электрону, например концевыми группами, боковыми радикалами или примесями. По оценкам, сделанным в работе [9],

локальные глубокие уровни отстоят от уровня вакуума примерно на 4eV . Эта величина близка к работе выхода поликристаллического металла, поверхность которого покрыта слоем адсорбата (точнее, к наименьшему значению работы выхода пятнистой поверхности металла, не очищенного от загрязнений), в результате чего и создаются условия для инжектирования электронов в полимер). Достаточно высокие концентрации центров с большим сродством к электрону реализуются, по-видимому, лишь в небольших объемах. По этой причине обсуждаемый эффект аномально высокой проводимости, по-видимому, можно наблюдать только на небольших расстояниях между металлическими электродами, как это было реализовано в нашем случае, где толщина пленки не превышала $1\ \mu\text{m}$.

Для обеспечения надежного механического контакта металл-полимер (или увеличения площади контакта) необходимо приложение давления к электродам. Выполнение этого условия необходимо для эффективного переноса электронов из металла в полимер.

В настоящее время нет строгой теоретической модели, которая могла бы объяснить высокую проводимость в полифталидилиденбифенилене. Как один из возможных механизмов транспорта электронов может быть тот, что связан с резонансными (безактивационными) туннельными переходами между ближайшими локализованными состояниями. Эти энергетически глубоко расположенные состояния образуют цепочки с линейными размерами $\sim 1\ \mu\text{m}$. Но в рамках такого подхода проводимость в цепочке может быть очень высокой, но все же конечной величиной.

Список литературы

- [1] Архангородский В.М., Ионов А.Н., Тучкевич В.М., Шлимак И.С. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 51. В. 1. С. 56–61.
- [2] Лачинов А.Н., Жеребов А.Ю., Корнилов В.М. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 52. В. 2. С. 742–745.
- [3] Ионов А.Н., Лачинов А.Н., Ривкин М., Тучкевич В.М. // Solid State Commun. 1992. V. 82. N 8. P. 609–611.
- [4] Ионов А.Н., Тучкевич В.М. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. В. 16. С. 90–93.
- [5] Ельяшевич А.М., Ионов А.Н., Ривкин М.М., Тучкевич В.М. // ФТТ. 1992. Т. 34. В. 11. С. 3457–3464.
- [6] Ельяшевич А.М., Ионов А.Н., Тучкевич В.М. и др. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. В. 7. С. 538.

- [7] *Davis D.K.* // J. Phys. D. 1969. V. 2. Ser. 2. P. 1533–1537.
- [8] *Fabish T.J., Saltsburg H.M., Hair M.L.* // J. Appl. Phys. 1976. V. 47. P. 930–937.
- [9] *Duke C.B., Fabish N.J.* // Phys. Rev. Let. 1976. V. 37. N 16. P. 1075–1078.