

13,14

## Влияние фазового перехода второго рода на электропроводность структуры Cr—полимер—Cu

© И.Р. Набиуллин<sup>1</sup>, Р.М. Гадиев<sup>1,¶</sup>, А.Н. Лачинов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, Уфа, Россия

<sup>2</sup> Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, Уфа, Россия

¶ E-mail: gadiev.radik@gmail.com

Поступила в Редакцию 8 ноября 2018 г.

В окончательной редакции 27 ноября 2018 г.

Принята к публикации 5 февраля 2019 г.

Представлены результаты исследования аномального увеличения проводимости в структуре Cr/полимер/Cu вблизи температур фазового перехода антиферромагнетик/парамагнетик в хrome. В качестве полимера использовался полидифениленфтaлид, в тонких пленках которого ранее наблюдался эффект зарядовой неустойчивости. Обнаружено, что по мере приближения к температуре фазового перехода в структуре наблюдается нарастание флуктуаций тока, которые в области фазового перехода переключают проводимость структуры в высокопроводящее состояние с аномально малым сопротивлением. Интерпретация представленных результатов проводится с учетом изменения инжекции носителей заряда вблизи температуры фазового перехода в хrome.

DOI: 10.21883/FTT.2019.06.47697.312

### 1. Введение

Электронный переход в металлоподобное состояние в структуре металл/полимер/металл, вызванный плавлением одного из контактирующих металлов [1], представляет большой интерес как с точки зрения аномально большого изменения проводимости структуры, содержащей органический диэлектрик, так и с точки зрения возможного использования подобных явлений для контроля фазовых превращения в металлах. Несмотря на то, что впервые об этом эффекте сообщалось еще в работе [2], нет обоснованной точки зрения на суть этого явления. Существует достаточно оснований утверждать, что оно обусловлено изменением условий контактирования металла и органического диэлектрика (полимера) вследствие разного положения уровня Ферми в металле до и после фазового перехода первого рода [3]. Это относительно небольшое смещение может быть сопоставимо по порядку величины с потенциальным барьером на границе металл/полимер, который, согласно [4], определяется как разница работ выхода металла и полимера. Изменение потенциального барьера оказывает сильное влияние на условия инжекции носителей заряда в полимер и инициирует изменение заселенности глубокого транспортногo уровня в органическом материале, что и вызывает резкий рост проводимости полимерной прослойки. Однако существуют очевидные проблемы, которые трудно разрешить при проведении измерений в области фазового перехода первого рода в металлах. Во-первых, относительно малое изменение относительного положения уровня Ферми до и после перехода и, соответственно, малое изменение потенциального барьера на контак-

те металл/полимер. Изменение агрегатного состояния металла влечет за собой возможное изменение площади контакта [5], возрастает вероятность сквозного протекания жидкого металла через дефектные области тонкой субмикронной полимерной пленки. Изменение объема металлического образца в области фазового перехода может инициировать механические напряжения в области контакта. При известной чувствительности проводимости полимерной пленки к давлению [6] это также может влиять на свойства системы. Кроме того, процессы кристаллизации могут вызывать существенное изменение рельефа поверхности металла в области контакта и многое другое. В тоже время, если за основу выбрать идею изменения электронных свойств металла в области фазового перехода, то большую часть указанных выше проблем можно избежать путем выбора металлов с другим типом фазового перехода. Например, заменить металлы с фазовым переходом первого рода на металлы с фазовым переходом второго рода. Известно [7–9], что изменение электронной подсистемы материала приводит к изменению его электрохимического потенциала. Теоретические расчеты, проведенные в работах [10–13], показали, что этот параметр имеет различные аномалии (перегиб, изменение наклона, скачок) в области критических температур для различных типов фазовых превращений: сверхпроводящая—нормальная система, магнитная—парамагнитная система, ферромагнитная—сверхпроводящая—нормальная система. В качестве материала для изготовления электродов в данной работе был выбран хром, известно, что при температуре Нееля в нем наблюдается фазовый переход из антиферромагнитного состояния в парамагнитное [14].

В то же время сам по себе хром представляется уникальным объектом для исследования, обладая набором замечательных электронных свойств. Например, уже в 1959 году была обнаружена магнитно-неоднородная волна спиновой плотности (SDW) в Cr одновременно в Брукхейвене [15] и в Ленинграде [16] методом нейтронного рассеяния. Магнитные свойства тонких пленок Cr относительно недавно стали предметом интереса из-за „посреднической роли“ в обменных связанных сверхрешетках и материалах GMR [17]. В то время как магнитная фазовая диаграмма и температура Нееля,  $T_N = 311$  К, являются хорошо установленными свойствами для объемной фазы Cr, возникает вопрос о том, как они изменяются в тонких пленках и сверхрешетках в связи с возникновением эффектов размерности, либо из-за близости с ферромагнитетиком или парамагнитные пограничные слои. В работе [18], было показано, что поверхностный магнетизм объемного Cr (001) явно демонстрирует ферромагнитное упорядочение с антиферромагнитной связью с подповерхностным слоем. Однако поверхностный магнитный момент оказался ниже ожидаемого теоретически. Кроме того, хром широко используется для получения ферромагнитных полупроводников [19].

Краткое упоминание о возможности электронного переключения в области фазового перехода второго рода на примере структуры Cr/полимер/Cu имеется в работе [20]. Однако серьезного исследования этого явления до сих пор проведено не было. В связи с этим, целью настоящей работы явилось изучение механизма изменения проводимости в структуре Cr/полимер/Cu в области фазового перехода второго рода в хrome.

## 2. Методы и объекты исследования

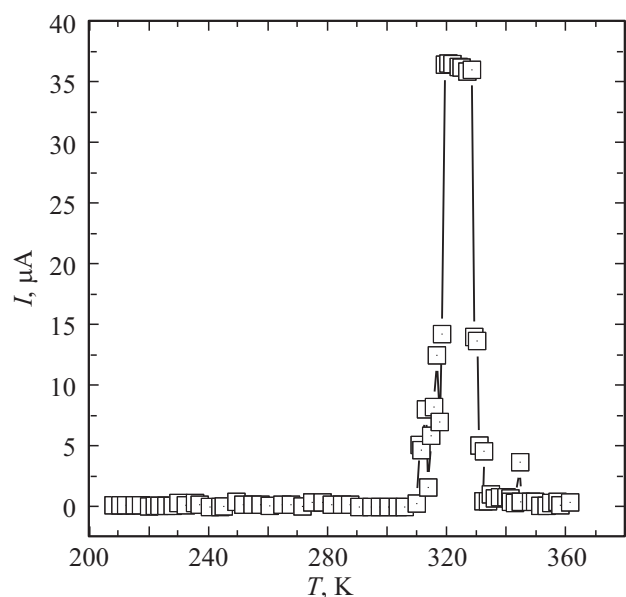
В качестве объекта исследований был выбран полимер из класса полигетероариленов — полидифениленфталид (ПДФ). Данный полимер наиболее широко исследовался ранее. Он растворяется во многих органических растворителях, что позволяет изготавливать из него сплошные и однородные пленки в широком интервале толщин [21]. По своим энергетическим характеристикам ПДФ относится к диэлектрикам, со следующими энергетическими параметрами: ширина запрещенной зоны  $E_g \sim 4.3$  eV, работа выхода электрона  $\phi \sim 4.2$  eV, сродство к электрону  $\chi \sim 2$  eV, первый потенциал ионизации  $I_1 \approx 6.2$  eV [16]. Экспериментальные образцы представляли собой структуру Cr/ПДФ/Cu. Медный электрод представлял собой полированные медные пластины, хром — монокристаллические образцы ориентации (110). Полимерная пленка отливалась на предварительно подготовленной поверхности медного электрода методом центрифугирования из раствора полимера в циклогексаноне. Хромовый электрод прижимался к поверхности пленки под небольшим постоянным давлением. Толщина пленки задавалась вязкостью полимерного раствора и скоростью вращения центрифуги и составляла  $350 \pm 15$  нм. Контроль качества поверхности и толщины образовавшихся пленок

осуществляли методом атомно-силовой микроскопии. Во всех случаях полимерная пленка была однородной и без видимых дефектов. Экспериментальные структуры размещались на термостойке вакуумного термостата, который позволял производить равномерный нагрев и охлаждение в интервале от 90 до 573 К. В ходе экспериментов проводили два типа измерений. В первом случае регистрировалась температурная зависимость проводимости путем измерения тока при постоянной разности потенциалов на образце с ограничением по току в  $37 \mu\text{A}$ . Ограничение устанавливалось с целью недопущения развития лавинообразных электронных процессов, которые могли привести к тепловому разрушению полимерного образца (пробой). Во втором, проводились измерения вольтамперных характеристик (ВАХ) в интервале температур от 223 до 373 К (с шагом по температуре 10 К) с помощью источника-измерителя Keithley–2400, работающего в режиме генератора тока.

## 3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 показана характерная температурная зависимость тока, протекающего через структуру медь–ПДФ–хром, при приложенном постоянном напряжении  $U = 4$  В.

При низких температурах величина тока, протекающего через структуру, близка к приборному нулю вплоть до  $T \approx 310$  К. При этой температуре в измерительной цепи возникает ток и на зависимости (рис. 1) наблюдается рост тока до  $I \approx 8$  мкА. Дальнейшее увеличение температуры приводит к возникновению нарастающих по амплитуде флуктуаций тока и при достижении 320 К происходит резкое скачкообразное увеличение до максимально возможного значения  $I \sim 37 \mu\text{A}$ , которое задано



**Рис. 1.** Характерная температурная зависимость тока, протекающего через структуру Cu–ПДФ–Cr. Величина приложенного напряжения  $U = 4$  В.

ограничением по току измерителем. Данное состояние сохраняется вплоть до температуры 330 К, достижение которой характеризуется резким уменьшением величины тока до  $I \sim 0.6 \mu\text{A}$ . При продолжении нагрева наблюдаются незначительные флуктуации тока вблизи этого значения. При достижении  $T \sim 340$  К флуктуации исчезают. Величина тока вновь становится близкой к приборному нулю. Особенностью хрома является наличие фазового перехода второго рода типа антиферромагнетик-парамагнетик, наблюдаемый при температуре  $T_N \sim 319$  К. На температурной зависимости тока (рис. 1) вблизи этой температуры наблюдается резкое увеличение плотности тока. В связи с этим, можно предположить, что именно фазовый переход в хrome приводит к переключению полимерной пленки из диэлектрического состояния в высокопроводящее. Нарастающие по амплитуде флуктуации до переключения и затухающие после, по-видимому, связаны с пред- и пост-переходными явлениями, которые часто сопровождают различные фазовые превращения. Для выяснения особенностей переноса заряда на границе раздела ПДФ/Сг в области фазового перехода в хrome были изучены ВАХ в интервале температур от 220 до 360 К. На рис. 2 представлены полученные вольт-амперные характеристики.

Полученные зависимости можно объединить в три группы в трех различных температурных областях. Первая область соответствует интервалу температур от 223 до 273 К. Здесь ветви ВАХ имеют нелинейный вид с постепенным увеличением проводимости при повышении температуры. При перестроении в двойных логарифмических координатах, на ВАХ можно выделить два участка: первый участок, при малых напряжениях, который аппроксимируется линейной зависимостью, с последующим переходом в квадратичную. Вторая область наблюдается в интервале от 283 до 333 К, в которой ветви ВАХ имеют S-образный характер с участком отрицательного дифференциального сопротивления. В частности, при температуре 283 К до напряжений порядка  $U_{thr} \sim 1.5$  В наблюдается нелинейный рост тока, который так же характеризуется линейным и квадратичным участками. В то же время при достижении  $U_{thr} \sim 1.5$  В наблюдается резкий скачок проводимости структуры, величина тока достигает максимального значения, соответствующего программному ограничению. При более высоких температурах, характер изменения тока повторяется, но происходит смещение порогового напряжения к меньшим значениям (при 293 К  $U_{thr} \sim 1.1$  В, при 303 К  $U_{thr} \sim 0.5$  В). При температуре 312 К проводимость структуры изначально соответствовала максимальному значению. При температурах 322 и 333 К начальная проводимость структуры уменьшается и происходит смещение порогового напряжения в сторону больших напряжений.

Третья температурная область наблюдается в интервале от 346 до 359 К. Здесь поведение ветвей ВАХ аналогично первой температурной области, но при этом проводимость структуры выше и соответствует значениям начала второй температурной области ВАХ.

Согласно теории токов, ограниченных объемом зарядом [17], известно, что напряжение перехода ( $U_n$ ) от омического к квадратичному закону происходит тогда, когда средняя концентрация инжектированных неравновесных носителей заряда становится сравнимой с концентрацией собственных равновесных, термически генерируемых носителей. Анализ ВАХ, представленных на рис. 2 показал, что величина  $U_n$  сильно зависит от температуры образца. На рис. 3 показана температурная зависимость величины переходного напряжения  $U_n$

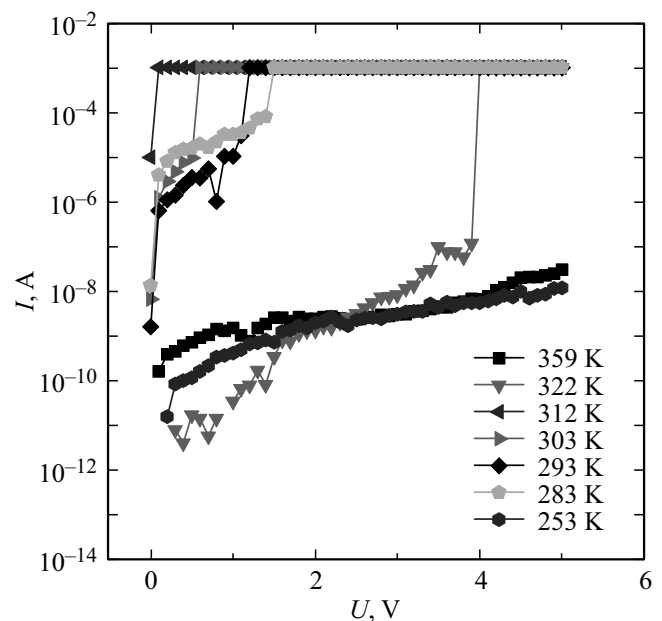


Рис. 2. Влияние температуры на вид вольт-амперных характеристик структуры Сг/полимер/Сu.

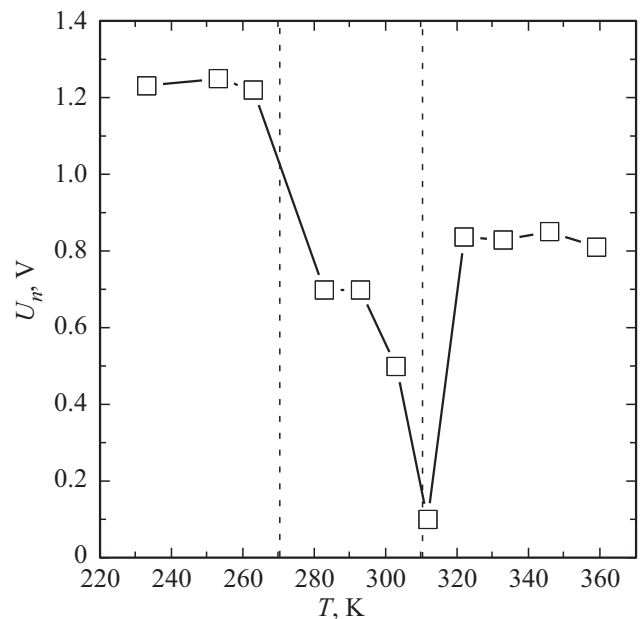


Рис. 3. Температурная зависимость порогового напряжения  $U_n$ , соответствующего переходу от линейного к сверхлинейному участку ВАХ структуры Сu-ПДФ-Сг.

от температуры. На зависимости можно выделить три области изменения  $U_n$ .

В первой области (I), соответствующей температурам от 230 до 270 К,  $U_n$  практически не изменяется и равняется  $U_n \sim 1.2$  В. Во второй области от 280 до 315 К (II) наблюдается резкое уменьшение напряжения перехода. В третьей области (III), которая соответствует температурам от 320 К и выше, величина  $U_n$  вновь стабилизируется, но при более низких величинах  $U_n \sim 0.9$  В. Таким образом, установлено, что разница между значениями  $U_n$  до и после перехода составляет около 0.3 В. И минимального значения  $U_n$  достигает в области фазового перехода Cr.

Для выявления возможной корреляции между изменением  $U_n$  и параметрами носителя заряда были проведены оценки концентрации и подвижностей носителей заряда в рамках модели теории токов, ограниченных объемным зарядом (ТООЗ).

Равновесная концентрация находилась из условия равенства уравнений зависимости тока от напряжения для линейного и квадратичного участка в точке перегиба.

$$\begin{cases} J_1 = \frac{en_0\mu U_n}{L} \\ J_2 = \frac{e\mu U_n^2}{L^3} \end{cases} \quad (1)$$

где,  $J$  — плотность тока,  $L$  — расстояние между электродами,  $U_n$  — напряжения соответствующее точке перехода,  $n_0$  — равновесная концентрация,  $\mu$  — максимальная подвижность носителей заряда.

Отсюда, приравняв правые стороны уравнений, получаем выражение для концентрации

$$n_0 = \frac{\epsilon\epsilon_0 U_n}{eL^2}. \quad (2)$$

Подвижность носителей рассчитывалась по следующей формуле

$$\mu = \frac{JL^3}{\epsilon\epsilon_0 U_n^2}. \quad (3)$$

На рис. 4 приведены значения равновесной концентрации и подвижности в структуре Cu-ПДФСг в интервале температур от 230 до 360 К. Анализ представленных зависимостей показал, что с увеличением температуры (область I) происходит постепенный и незначительный рост концентрации равновесных носителей (рис. 4, квадратные маркеры). В области фазового перехода (II) в хrome наблюдается минимальное значение концентрации носителей заряда. Далее при более высоких температурах (область III) наблюдается активационный рост  $n_0$ . Это по-видимому, связано с тем, что в данной оценке рассматриваются собственные носители заряда полимера. Иная картина наблюдается в ходе температурной зависимости подвижности носителей заряда. Здесь, с ростом температуры происходит постепенное увеличение подвижности носителей заряда в пределах  $10^{10} - 10^9$   $\text{cm}^2/\text{Vs}$ , а достижение области фазового перехода в Cr характеризуется резким увеличением подвижности на 5–6 порядков (рис. 4, круглые маркеры). Стоит

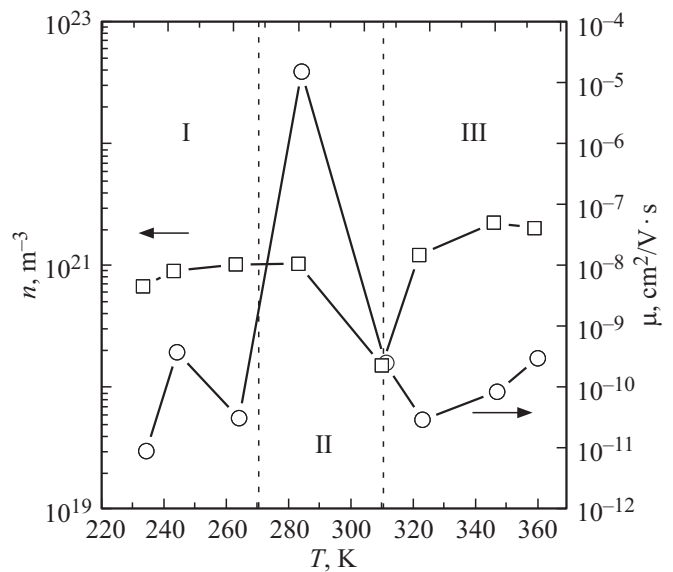


Рис. 4. Температурные зависимости равновесной концентрации носителей заряда ( $n_0$ ) и подвижности носителей заряда ( $\mu$ ) в структуре Cr/ПДФ/Сu в области фазового перехода в Cr.

отметить, что данная величина подвижности оценена по плотности тока перехода от омической к квадратичной зависимости на ВАХ. Если учесть, что измерения проводили с ограничением по величине протекающего через структуру тока, то можно допустить, что величина подвижности может быть намного больше.

Сравнение результатов, представленных на рис. 3 и 4, показали, что вблизи температуры фазового перехода Cr наблюдается минимум  $U_n$  — напряжения перехода от линейного к сверхлинейному участку ВАХ и минимуму концентрации инжектированных носителей заряда.

Для уточнения вклада изменения параметров контакта на границе Cr/полимер были проведены оценки высоты потенциального барьера до и после температуры фазового перехода.

Ранее, в работах [24], было установлено, что основным механизмом переноса заряда через границу раздела металл/полимер при относительно высоких температурах является термоэлектронная эмиссия Шоттки. В этом случае идеальная вольтамперная характеристика (ВАХ) контакта Шоттки будет описываться выражением [25]:

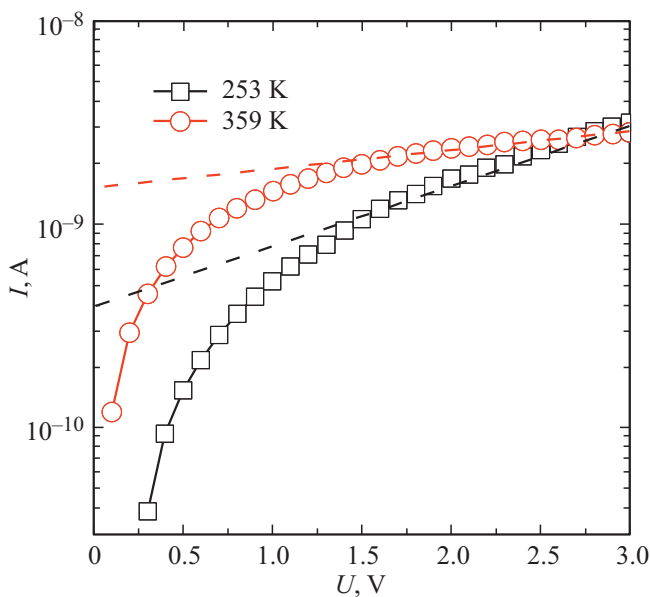
$$J = A^{**} T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_{B0}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{q(\Delta\phi + V)}{kT}\right), \quad (4)$$

где  $\phi_{B0}$  — асимптотическое значение высоты потенциального барьера при нулевом поле,  $A^{**}$  — эффективная постоянная Ричардсона,  $\Delta\phi$  — понижение барьера за счет эффекта Шоттки,  $V$  — приложенное напряжение.

Высоту барьера можно получить из формулы

$$\phi_{Bn} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{A^{**} T^2}{J_S}\right), \quad (5)$$

$J_S$  — плотность тока насыщения, которая находится путем линейной экстраполяции ВАХ к  $V = 0$ . Исходя



**Рис. 5.** Вольт-амперные характеристики структуры Cr/полимер/Cu, представленная в полулогарифмических координатах для оценки высоты потенциального барьера по модели Шоттки [19] согласно уравнению (5).

из уравнения (5) изменение потенциального барьера до и после фазового перехода можно оценить из выражения

$$\Delta\varphi_{B_n} = \frac{k}{q} (T_1 - T_2) \ln \left( \frac{T_1^2 J_{S_2}}{T_2^2 J_{S_1}} \right). \quad (6)$$

На рис. 5 представлены ВАХ измеренные в структуре Cu/ПДФ/Сг до и после фазового перехода в хроме, при температурах  $T_1 = 253$  К и  $T_2 = 359$  К. Плотность тока насыщения для  $T_1 = 253$  К составила  $4.07 \cdot 10^{-7}$  А/см<sup>2</sup>, а для  $T_2 = 359$  К —  $7.07 \cdot 10^{-7}$  А/см<sup>2</sup>. Используя выражение (6) получаем, что в результате фазового перехода в хроме происходит изменение высоты потенциального барьера на контакте PDP/Cr на 0.26 eV.

#### 4. Заключение

Таким образом, исследование транспорта носителей заряда в структуре Cr/полидифениленфталид/Cu вблизи фазового перехода второго рода в Cr типа антиферромагнетик/парамагнетик позволило установить следующее. При изменении температуры многослойного образца в области фазового перехода Cr наблюдается значительное увеличение электропроводности подобное эффекту электронного переключения. Этот переход сопровождается изменением высоты потенциального барьера на границе раздела Cr/полимер на 0.26 eV, а также снижением концентрации носителей заряда в области температур близких к фазовому переходу. Этот результат не противоречит ранее сделанным оценкам изменения электрохимического потенциал на контакте Cr—Cu в области фазового перехода хроме [26]. В этой работе

в качестве регистрируемого параметра была выбрана зависимость сопротивления контакта  $R_{Cr/Cu}$  от температуры. Изменение  $R_{Cr/Cu}$  столь мало, что для выявления каких-либо особенностей вблизи температуры фазового перехода авторы прибегают к дополнительной обработке полученных результатов. В частности, они были вынуждены вычлест из зависимости  $R_{Cr/Cu}(T)$  температурную зависимость сопротивления меди  $R_{Cu}(T)$ . В этом случае удалось зарегистрировать локальный минимум вблизи температуры Нееля хроме величиной  $5 \times 10^{-4}$  Ω.

Представляет интерес изменение величины порогового напряжения  $U_n$  вблизи фазового перехода. Это изменение происходит в противофазе с изменением подвижности. В тоже время обращает на себя внимание факт близости значений разности  $U_n$  до и после перехода и величины относительного изменения высоты потенциального барьера. По-видимому, этот факт не случаен, так как изменение потенциального барьера является лимитирующим фактором в модели инжекционных токов. Кроме того, как и в случае использования в структуре металл/полимер/металл металлов с фазовым переходом первого рода, обнаружена высокая чувствительность электропроводности структуры к малым изменениям потенциала на границе раздела металл/полимер, которая выразилась в регистрации флуктуаций тока в пред- и пост-переходной областях температуры.

Таким образом, можно утверждать, что наблюдаемое увеличение электропроводности в структуре металл/полимер/металл в области температур фазовых переходов в металлах связано с электронными процессами, протекающими в области контакта металл/полимер.

#### Список литературы

- [1] И.Р. Набиуллин, А.Н. Лачинов, А.Ф. Пономарев. ЖТФ **80**, 5 (2010).
- [2] В.М. Корнилов, А.Н. Лачинов. ЖЭТФ **111**, 4 (1997).
- [3] Т.Г. Загуренко, В.М. Корнилов, А.Н. Лачинов. ЖТФ **71**, 8 (2001).
- [4] Р.Б. Салихов, А.Н. Лачинов, Р.Г. Рахмеев. ФТП **41**, 1182 (2007).
- [5] М.Н. Николаева, М.С. Дунаевский, А.Н. Ионов. ЖТФ **80**, 1 (2012).
- [6] A.N. Lachinov, A.Yu. Zharebov, O.A. Scaldin. Synth. Met. **41**, 3 (1991).
- [7] G. Rietveld, N.Y. Chen, D. Van der Marel. Phys. Rev. Lett. **69**, 17 (1992).
- [8] V.I. Nizhankovskii. The Eur. Phys. J. B **18**, 3 (2000).
- [9] S. Saito, T. Sutou, Y. Norimitsu, N. Yajima, Y. Uhara, T. Uenosono, T. Soumura, T. Tani. Appl. Surf. Sci. **252**, 2 (2005).
- [10] M. Matlak, M. Pietruszka. J. Alloys Comp. **291**, 1–2 (1999).
- [11] M. Pietruszka, M. Matlak. Acta Phys. Pol. A **96**, 6 (1999).
- [12] M. Matlak, M. Pietruszka. Physica B. Condens. Matter **291**, 1 (2000).
- [13] M. Matlak, M. Pietruszka. Acta Phys. Pol. A **97**, 1 (2000).
- [14] M. Matlak, M. Pietruszka, E. Rowinski. Phys. Rev. B **63**, 1 (2001).
- [15] L. Corliss, J.M. Hastings, R.J. Weiss. Phys. Rev. Lett. **3**, 211 (1959).

- [16] В.Н. Быков, В.С. Головкин, Н.В. Агеев, В.А. Левдик, С.И. Виноградов. Докл. АН СССР **128**, 1153 (1959).
- [17] J.A. Bland, V. Heinrich. Ultrathin Magnetic Structures Vol I and II. Springer, Berlin: (1994).
- [18] H. Zabel. J. Phys.: Condens. Matter **11**, 9303 (1999).
- [19] T. Diel, Semicond. Sci. Technol. **17**, 377 (2002).
- [20] А.Н. Лачинов, Н.В. Воробьева. УФН **176**, 12 (2006).
- [21] С.Н. Салазкин, М.Г. Золотухин, В. Ковардаков, Л.В. Дубровина, Е.А. Гладкова, С.С. Павлова, С.Р. Рафиков. Высокомолекуляр. соединения А **29**, 7 (1987).
- [22] C.R. Wu, N. Johansson, A.N. Lachinov, S. Stafstrom, T. Kugler, J. Rasmusson, W.R. Salaneck. Synth. Met. **67**, 1 (1994).
- [23] М. Ламперт, П. Марк. Инжекционные токи в твердых телах. Мир, М. (1973).
- [24] А.Р. Юсупов, Р.Г. Рахмеев, А.Н. Лачинов, Л.Р. Калимуллина, А.С. Накаряков, А.А. Бунаков. ФТТ **55**, 7 (2013).
- [25] С. Зи. Физика полупроводниковых приборов ч. 1, Мир, М. (1984).
- [26] M. Matlak, M. Pietruszka. Phys. Status Silidi B **241**, 1 (2004).

*Редактор Т.Н. Василевская*