

14,13

Транспортные свойства слоистых гетероструктур на базе проводящего полимера

© К.Ю. Арутюнов^{1,2}, К.А. Беляев¹, В.В. Артемов³, А.Л. Васильев^{3,4}, А.Р. Юсупов⁵,
Д.Д. Карамов⁶, А.Н. Лачинов^{5,6}

¹ Национальный исследовательский университет „Высшая школа экономики“, Москва, Россия

² Институт физических проблем им. П.Л. Капицы РАН, Москва, Россия

³ Федеральный научно-исследовательский центр „Кристаллография и фотоника“, Москва, Россия

⁴ НИЦ „Курчатовский институт“, Москва, Россия

⁵ Башкирский государственный педагогический университет, Уфа, Россия

⁶ Институт физики молекул и кристаллов РАН, Уфа, Россия

E-mail: karutyunov@hse.ru

Поступила в Редакцию 29 сентября 2022 г.

В окончательной редакции 29 сентября 2022 г.

Принята к публикации 1 октября 2022 г.

Полидифениленфталид (ПДФ) относится к классу органических диэлектриков, которые при приложении внешнего электростатического поля и/или механического напряжения проявляют электропроводящие свойства. В настоящей работе экспериментально исследовались транспортные характеристики тонкопленочных слоистых структур свинец–ПДФ–свинец в широком температурном диапазоне. При достаточно высоких температурах вольтамперные зависимости удовлетворительно описываются в рамках инжекционной модели токов, ограниченных объемным зарядом. При температурах ниже ~ 7.5 К в ряде образцов наблюдаются особенности, которые могут быть объяснены эффектом наведенной сверхпроводимости в тонкой пленке проводящего полимера, заключенного между двумя массивными сверхпроводниками (свинец).

Ключевые слова: тонкие пленки, проводящие полимеры, сверхпроводимость.

DOI: 10.21883/FTT.2023.01.53938.490

1. Введение

Большинство полимеров можно отнести к классу органических диэлектриков. Однако относительно недавно появился ряд сообщений, что под воздействием таких внешних параметров, как механическое напряжение и/или электростатическое поле, ряд полимеров обнаруживает высокую электрическую проводимость [1]. Эффект интерпретировался как стимулирование металлического состояния [2]. Целью настоящей работы являлось изучение этого интересного явления в широком температурном диапазоне: от 4.2 К до комнатных.

В качестве объектов исследования были выбраны пленки наиболее изученного полимера из класса полиарилефталидов — полидифениленфталид (ПДФ) [3,4]. ПДФ — это карбоциклический полимер с высокой химической стабильностью и термостойкостью, прозрачностью в видимом диапазоне спектра и высокой механической прочностью. ПДФ имеет аморфную структуру со степенью кристалличности не превышающей 15%, температуру стеклования 420°С, температуру начала разложения на воздухе 440°С, коксовое число 75–76

при образовании прочного прозрачного кокса, кислородный индекс 42–43. Характеризуется необычайно высокой химической устойчивостью. Найдены условия селективного получения полидифениленфталид с молекулярной массой более $(50–60) \cdot 10^3$ без образования гельфракции. При обычных условиях ПДФ является широкозонным диэлектриком и характеризуется следующими параметрами: ширина запрещенной зоны ~ 4.3 eV, электронная работа выхода ~ 4.2 eV, энергия сродства к электрону ~ 2 eV, первый потенциал ионизации ~ 6.2 eV. Модельное изображение структурной единицы полимера ПДФ представлено на рис. 1, а.

Полимеры данного класса растворимы в органических растворителях и обладают исключительными пленкообразующими свойствами [5,6]. Согласно этим результатам, сплошные однородные пленки можно получить методом центрифугирования из раствора в циклогексаноне на металлической поверхности с толщиной вплоть до нескольких нанометров. Однородность и бездефектность поверхности на наноскопических масштабах неоднократно подтверждена различными методами, в том числе методами сканирующей туннельной и атомно-силовой

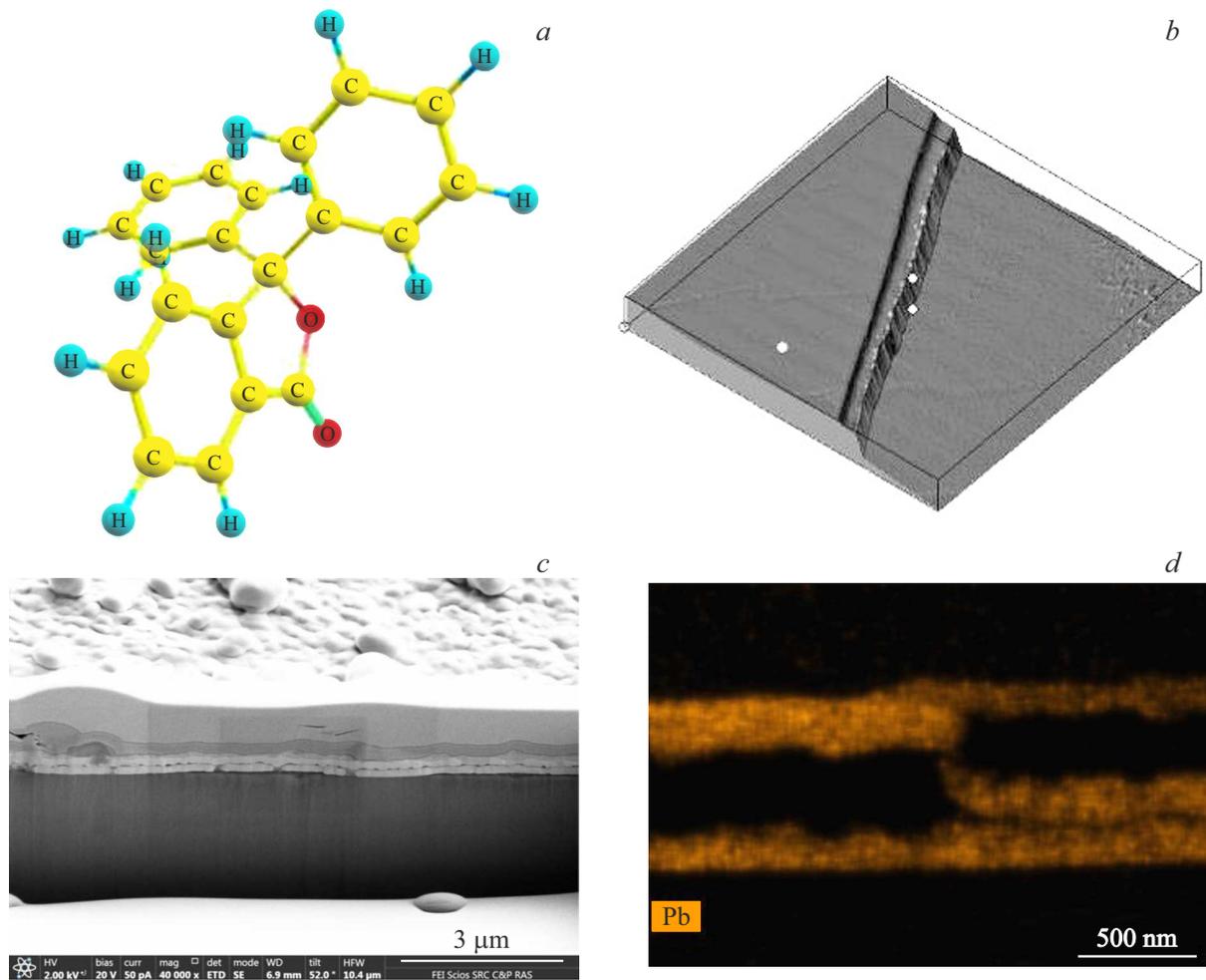


Рис. 1. (a) Модельное изображение структурной единицы полимера ПДФ. (b) Трехмерное изображение края скола полимерной пленки на диэлектрической подложке, полученное методом атомно-силовой микроскопии. Высота ступеньки порядка 390 нм. (c) Микрофотография края гетероструктуры на стекле Pb–PDF–Pb–0,4_GLASS, полученная методом растровой электронной микроскопии. Срез сделан сфокусированным пучком ионов галлия. Два верхних слоя — эпоксидная смола и напыленная платина, необходимые для нужд электронной микроскопии. Толщина сэндвича свинец–ПДФ–свинец ~ 470 нм. (d) Микрофотография распределения свинца (светлый тон) на срезе гетероструктуры Pb–PDF–Pb–0,2_GLASS, полученная методом просвечивающей электронной микроскопии.

микроскопии. В некоторых случаях удалось наблюдать участки, обладающие поверхностным макромолекулярным (квазикристаллическим) упорядочением [7].

Отличные эксплуатационные свойства, а также чувствительность электрических и оптических свойств к внешним воздействиям (температура, давление, различные виды излучения, электрические и магнитные поля и др.) делают ПДФ перспективным материалом для применений в устройствах органической электроники [2].

2. Образцы

Слоистые гетероструктуры свинец–ПДФ–свинец изготавливались в перчаточном боксе в атмосфере азота с минимальным содержанием влаги и кислорода

без экспонирования на комнатную атмосферу между циклами формирования различных слоев. В качестве подложек использовались стекло или оксидированный кремний. Подложки предварительно очищались в этиловом спирте, а затем — в дистиллированной воде с применением ультразвуковой обработки. Гидрофилизация поверхностей осуществлялась обработкой подложек циклогексаном непосредственно перед нанесением раствора полимера. Электроды представляли собой две взаимно перпендикулярные полосы свинца с шириной ~ 1 мм, между которыми располагалась пленка полимера (рис. 2, a). Свинец был выбран в качестве достаточно легкоплавкого металла, проявляющего сверхпроводящие свойства. Изготовление тонкопленочных свинцовых электродов с толщиной от 50 до 200 нм производилось методом термического испарения в вакууме. Критическая температура массивного свинца $T_c(\text{Pb}_{3\text{D}}) = 7.2 \text{ K}$.

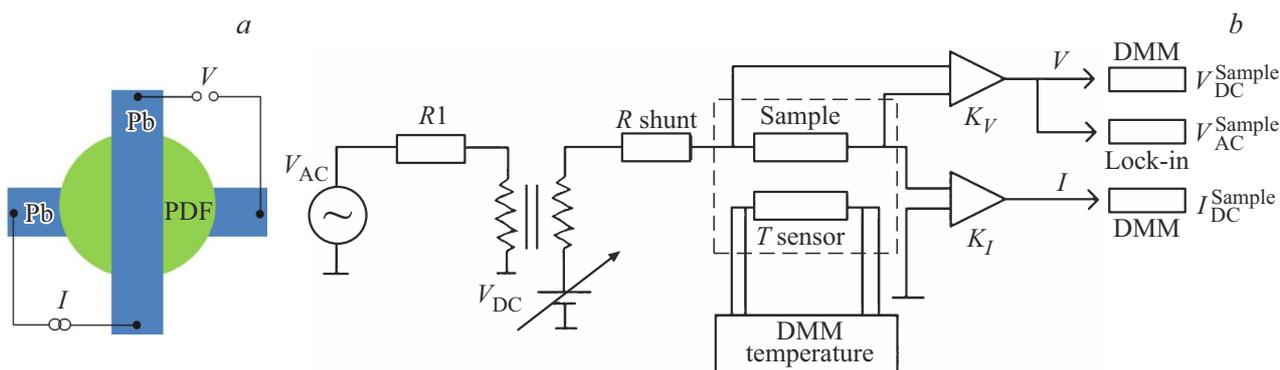


Рис. 2. (а) Схематическое изображение гетероструктуры и конфигурации контактов. (б) Принципиальная схема измерений $V(I)$ и $R(T)$ характеристик.

Однако в форме тонкой пленки, критическая температура сверхпроводника может значительно отличаться от табулированного значения [8,9]. В наших образцах критическая температура свинцовых электродов варьировалась $7.8 \text{ K} < T_c(\text{Pb_film}) < 8.2 \text{ K}$.

Для изготовления субмикронных пленок ПДФ использовался метод центрифугирования полимера из раствора в циклогексаноне на твердой подложке. При приготовлении раствора полимер сначала замачивался в небольшом количестве растворителя до полного растворения, затем доливался растворитель в необходимом количестве и раствор выдерживался еще в течении суток в темноте. Для изготовления пленок различной толщины были использованы растворы полимеров в циклогексаноне с концентрациями 0.1–15 весовых %. Раствор полимера выбранной концентрации наносился на подложку, укрепленную на держателе центрифуги. Скорость вращения составляла, как правило, 2000 rpm. Образовавшаяся полимерная пленка около 45–60 min проходила сушку на воздухе при комнатной температуре. Затем производилась завершающая сушка для удаления остатков растворителя при температуре 150–200°C в течение 45 min. В зависимости от концентрации растворов можно было получить пленки различной толщины от нескольких nm до нескольких mkm. Формирование пленок из разбавленных растворов происходит по механизму линейной или петлевой адсорбции, когда макромолекулы у поверхности раздела фаз полностью или частично вытянуты. Также пленкообразование при таких низких концентрациях сильно зависит от энергетического взаимодействия макромолекул с поверхностью подложки, что отражается в слабой зависимости толщины пленок от концентрации раствора. С увеличением концентрации, в растворе образуются клубки и ассоциаты макромолекул, а также влияние адгезионных процессов уменьшается, но возрастают силы когезии. Во всем диапазоне толщин от 3 nm до 1 mkm, пленки получаются сплошными, без существенных дефектов и сквозных отверстий. Было установлено, что при заданной частоте оборотов центрифуги (2000 rpm в течение 20 s), толщина пленок определяется близкой к линейной, зависимостью от

весовой концентрации полимера в растворе. Шероховатость поверхности ПДФ полимера, измеренная атомно-силовым микроскопом (рис. 1, b), как правило, составляла несколько nm. С ростом толщины полимерной пленки, влияние неоднородностей поверхности подложки уменьшается до минимальных значений порядка 0.4 nm.

После измерений ряд гетероструктур направлялся на анализ методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и/или растровой электронной микроскопии (рис. 1, c). Ни один из исследованных образцов не обнаружил систематического „слипания“ свинцовых электродов сквозь толщу полимера. Однако на ряде фотографий видны некие дефекты в виде закороток. Происхождение этих артефактов не вполне понятно: они могли изначально присутствовать в гетероструктурах, или появиться в процессе приготовления образца для электронной микроскопии.

3. Результаты и обсуждение

Эксперимент проводился в четырехконтактной конфигурации на постоянном или переменном токах (рис. 2, b). Могли измеряться как $R(T)$ и $V(I)$ зависимости сэввича Pb–ПДФ–Pb, как показано на рис. 2, a, так и транспортные характеристики каждого свинцового электрода отдельно. Для снятия дифференциальных характеристик $dI/dV(V)$ использовалась модуляционная техника и фазочувствительное детектирование. Для подавления негативного влияния паразитных электромагнитных наводок использовалась многоступенчатая система RLC фильтров [10].

При $R(T)$ измерениях в области криогенных температур величина тока от 0.1 до 100 mA выбиралась таким образом, чтоб ее увеличение на порядок не приводило к заметному смещению температуры сверхпроводящего фазового перехода. Все эксперименты проводились в криостате прямой откачки ^4He . Термометры были прокалиброваны по давлению паров ^4He и по реперным точкам сверхпроводящих переходов чистых массивных сверхпроводников (Al, In, Sn, Pb). Результирующая аб-

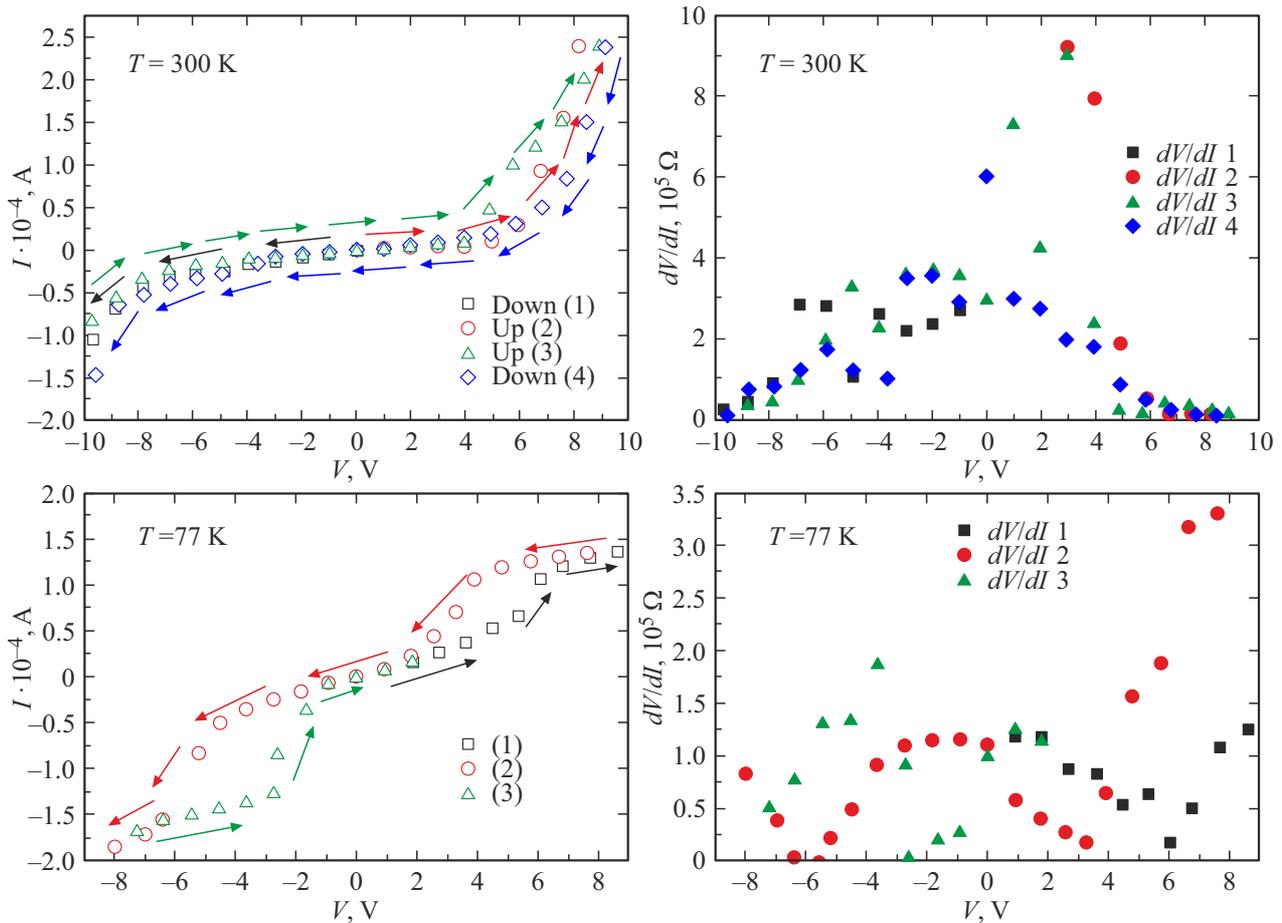


Рис. 3. Вольт-амперные $I(V)$ (левый столбец) и дифференциальные $dV/dI(V)$ (правый столбец) характеристики для гетероструктуры Pb–PDF–Pb_{0,75}Si, измеренные при двух температурах: 300 К (верхний ряд) и 77 К (нижний ряд). Стрелками показано направление изменения смещающего напряжения V . Символы соответствуют различным циклам измерения.

солютная погрешность определения температуры составляла ~ 10 мК, в то время как относительная — менее 1 мК. Повторные измерения T_c одного и того же образца совпадали с точностью до нескольких мК. Был проведен анализ деградации образцов со временем. Разница между двумя измерениями одного и того же образца составила 3 месяца, при этом сдвиг начала фазового перехода был минимален $\delta T_c \approx 0.01$ К.

Вольт-амперные (ВАХ) характеристики, измеренные в широком температурном диапазоне от комнатных до $T = 10$ К для сэндвичей Pb–PDF–Pb демонстрируют существенно нелинейную зависимость с гистерезисом (рис. 3). При этом для малых смещений по напряжению V наблюдается понижение дифференциального сопротивления dV/dI ($V, T = \text{const}$) с последующим ростом при больших значениях напряжения.

Установлено, в измеряемой структуре Pb–PDF–Pb форма вольт-амперных характеристик сильно зависит от температуры. При 300 К при низких значениях напряжений наблюдается омический участок на зависимости тока от приложенного напряжения. Для положительного участка ВАХ эта зависимость регистрируется до значений около 4 В, для отрицательного — до -6 В.

Далее наблюдается нелинейный участок ВАХ с функциональной зависимостью $I \sim kU^n$. При температурах 77 К и ниже зависимость $I = f(U)$ также нелинейна, но существенно другая. В частности, при увеличении напряжения наблюдается тенденция к насыщению тока, протекающего через гетероструктуру.

Ранее [2] было установлено, что при высокой температуре механизм преодоления барьера на контакте металл/полимер удовлетворительно описывается в рамках инжекционной модели токов, ограниченных объемным зарядом. При низких температурах преобладающим механизмом является туннельный механизм. Этот вывод недавно был подтвержден в работе [11]. Асимметрия ВАХ относительно направления протекания тока свидетельствует о наличии потенциальных барьеров на противоположных границах раздела разной высоты.

Представленные на рис. 3 вольт-амперные характеристики не противоречат этим выводам. В связи с этим, для анализа ВАХ при 300 К можно применить формализм теории инжекционных токов, позволяющий оценить концентрацию собственных носителей заряда (n_0) и их минимальную подвижность (μ). Согласно этой модели, омическое поведение ВАХ при малых

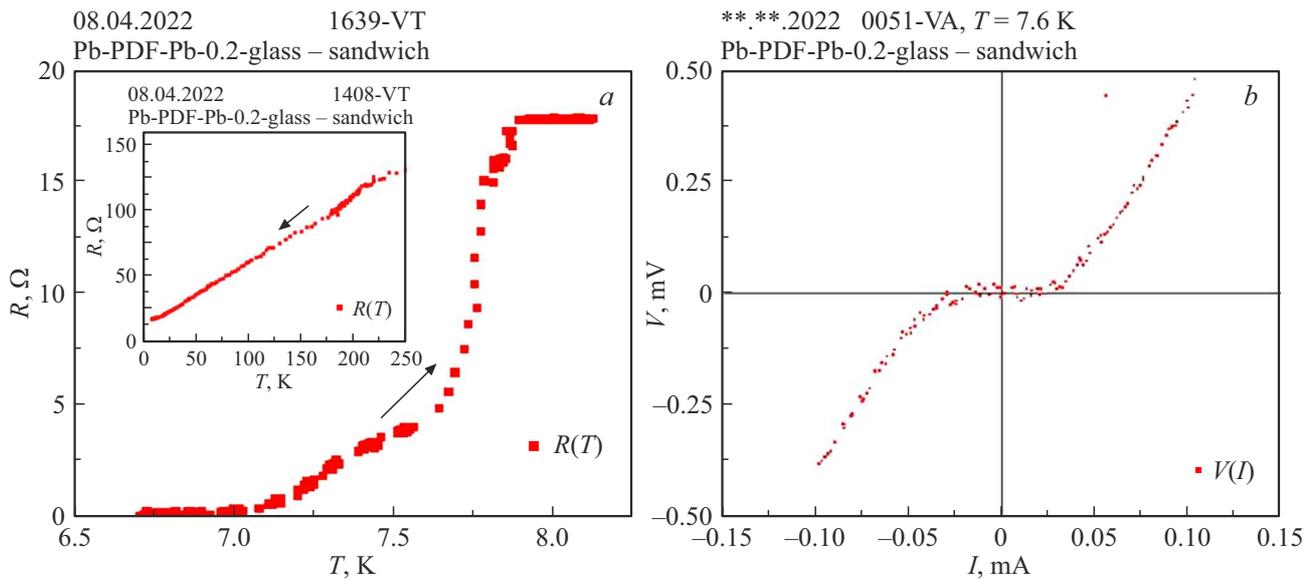


Рис. 4. (a) Зависимость сопротивления от температуры $R(T)$ для сэндвича Pb–PDF–Pb–0,2–GLASS с толщиной полимера порядка 300 nm. Прослеживается размытый сверхпроводящий переход, начинающийся при температуре ~ 7.8 K, коррелирующий с критической температурой свинцового электрода. На вставке приведены данные в широком температурном диапазоне. Стрелками показано направление изменения температуры. (b) $V(I)$ зависимость при температуре $T = 7.6$ K может быть интерпретирована как присутствие сверхтока: нулевая разность потенциалов при конечном токе.

напряжения обусловлено собственными носителями заряда. Если же концентрация инжектированных носителей начинает превышать концентрацию собственных, то наблюдается переход на свехлинейный участок. Соответствующие расчеты дают следующие величины: для положительной полярности $n_0 = 2.21 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$, $\mu = 2.65 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{Vs}$; для отрицательной полярности $n_0 = 3.57 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$, $\mu = 8.34 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{Vs}$.

Анализ ВАХ в рамках модели барьера Шоттки позволяет оценить высоту потенциальных барьеров на границах раздела металл/полимер. Как правило для этого используется соотношение Ричардсона. Для этого важно определить ток насыщения по полулогарифмической зависимости тока от приложенного напряжения. Это, так называемый, ток при нулевом напряжении. Кроме того, необходимо учесть коэффициент неидельности барьера. Величину последнего мы выбрали из ранее проведенных измерений. В результате, были получены следующие значения потенциальных барьеров: для положительной полярности $+0.46$ eV; для отрицательной полярности -0.47 eV. Неожиданно близкие значения высот потенциальных барьеров возможно связаны с ограниченным диапазоном напряжений, так как нелинейный участок смещен к границе этого диапазона. Последнее затрудняет правильно интерполировать область насыщения тока на ось ординат. Гистерезис ВАХ на рис. 3, по-видимому, обусловлен наличием объемного заряда, концентрация и энергетическое распределение которого в запрещенной зоне полимера зависит от темпа инжекции заряда. Потому наблюдается зависимость формы ВАХ от направления изменения напряжения. При увеличении напряжения (темпа инжекции избыточного

заряда из электродов) происходит заполнение ловушек заряда. При обратном ходе изменение переноса заряда происходит при наличии заполненных электронных состояний, что и меняет форму ВАХ.

Как отмечалось выше, при нормальных условиях ПДФ проявляет свойства органического диэлектрика. Приложение одноосного давления и/или электростатического поля переводит полимер в электропроводящее состояние [1,2]. Следует отметить, что все наши слоистые гетероструктуры Pb–PDF–Pb демонстрировали проводящее состояние даже при самых малых смещениях по напряжению. По всей видимости, эффект объясняется наличием „внутреннего“ механического напряжения уже на стадии формирования самой структуры, достаточно для инициирования проводящего состояния. Нельзя исключить и то, что отличие критической температуры свинцовых электродов от табулированного значения для массивного материала, также есть следствие напряженности металлической пленки.

Как и следовало ожидать, транспортные характеристики тонкопленочных свинцовых электродов показали металлическое поведение: в нормальном состоянии сопротивление пленок линейно уменьшалось с понижением температуры и ВАХ демонстрировали омическое поведение. При температурах порядка $T_c(\text{Pb_film}) \approx 8$ K наблюдался резкий сверхпроводящий переход.

Пожалуй, наиболее любопытными являются результаты транспортных измерений сэндвичей Pb–PDF–Pb при температурах ниже критической температуры сверхпроводящего перехода свинцовых электродов. В ряде образцов, с толщиной пленки полимера менее 350 nm, наблюдаются особенности, которые однозначно свиде-

тельствуют о присутствии сверхпроводящего состояния: резкое падение сопротивления до инструментального нуля ($\sim 5 \text{ nV}$) и присутствие сверхтока на ВАХ (рис. 4). Тривиальным объяснением может быть возникновение закороток между свинцовыми обкладками: либо макроскопических „проколов“, либо прорастание тонких дендритов. Вторая возможность представляется маловероятной: ни предыдущие исследования, ни выборочный микроскопический анализ среза нескольких образцов методом растровой и просвечивающей электронной микроскопии (рис. 1, *c, d*) не выявили признаков наличия дендритов. В то время как на микрофотографиях, сделанных методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, изредка встречаются некие макроскопические особенности типа закороток свинцовых электродов сквозь толщу полимера (рис. 1, *d*). Эти дефекты — эпизодические и их характер не свидетельствует о „прожигании“ пленки ПДФ в процессе термического напыления свинца. Более того, температура начала разложения ПДФ составляет 440°C , что существенно выше температуры плавления свинца 327°C . Нельзя исключить, что дефекты типа „обрушения“ верхнего электрода (рис. 1, *d*) не являются „внутренними“ и могли возникнуть лишь в процессе приготовления среза образца для просвечивающей электронной микроскопии. Достаточный высокий критический ток (рис. 4, *b*) также свидетельствует о значительной площади проводящего канала, что не соответствует сценарию возникновения единичных точечных закороток. Вторым альтернативным объяснением зависимостей на рис. 4 может быть эффект Джозефсона: протекание сверхтока между двумя сверхпроводниками, разделенными диэлектрическим барьером. Однако, корреляция параметров порядка двух пространственно разделенных сверхпроводников — тонкий квантовомеханический эффект, который во всех практически реализуемых случаях наблюдается при толщинах диэлектрика порядка нескольких нм, в то время как в нашем случае сверхпроводимость в сэндвичах Pb–PDF–Pb проявляется при толщинах полимера вплоть до 350 nm . Исходя из сказанного можно предположить, что зависимости на рис. 4 могут быть объяснены эффектом наведенной сверхпроводимости в тонкой пленке проводящего полимера, заключенного между двумя массивными сверхпроводниками (свинец). Обоснование этого утверждения требует дополнительной проверки. В ближайшее время планируются эксперименты на планарных гетероструктурах, где сверхпроводимость, если будет наблюдаться, не может быть объяснена тривиальными металлическими закоротками.

4. Заключение

Экспериментально исследовались зависимости $R(T)$, $V(I)$ и $dV/dI(V)$ тонкопленочных слоистых структур свинец–ПДФ–свинец в широком температурном диапазоне. При достаточно высоких температурах вольт-амперные зависимости удовлетворительно описываются

в рамках инжекционной модели токов, ограниченных объемным зарядом. Гистерезис ВАХ, по-видимому, обусловлен наличием объемного заряда, концентрация и энергетическое распределение которого в запрещенной зоне полимера зависит от темпа инжекции заряда. При температурах ниже $\sim 7.5 \text{ K}$ в ряде образцов наблюдаются особенности, которые могут быть объяснены эффектом наведенной сверхпроводимости в тонкой пленке проводящего полимера, заключенного между двумя массивными сверхпроводниками (свинец).

Благодарности

Работа К.А.Б. поддерживалась Программой фундаментальных исследований НИУ ВШЭ. К.Ю.А., А.Р.Ю, Д.Д.К. и А.Н.Л. благодарят программу сотрудничества „Зеркальные лаборатории“ Национального исследовательского университета „Высшая школа экономики“ и Башкирского государственного педагогического университета им. М.В. Акмуллы.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] А.Н. Лачинов, В.М. Корнилов, Т.Г. Загуренко, А.Ю. Жеребов. *ЖЭТФ* **129**, 4, 728 (2006).
- [2] А.Н. Лачинов, Н.В. Воробьева. *УФН* **176**, 12, 1249 (2006).
- [3] С.Н. Салазкин, М.Г. Золотухин, В.А. Ковардаков, С.Р. Рафиков, Л.В. Дубровина, Е.А. Гладкова, С.А. Павлова. *Высокомолекулярн. соединения А* **29**, 1431 (1987).
- [4] С.Н. Салазкин. *Высокомолекулярн.соединения В* **46**, 1244(2004).
- [5] В.М. Корнилов, А.Н. Лачинов, Д.Д. Карамов Ю.В. Кульвеллис. *ФТТ* **58**, 5, 1030 (2016).
- [6] А.Н. Лачинов, А.Р. Тамсеев, А.Р. Юсупов, А.В. Ванников. *Электрохимия* **48**, 3, 347(2012).
- [7] В.М. Корнилов, А.Н. Лачинов. *Письма в ЖЭТФ* **61**, 6, 504 (1995).
- [8] K.Yu. Arutyunov, V.V. Zavialov, E.A. Sedov, I.A. Golokolenov, K.V. Shein, A.A. Zarudneva I.N. Trun'kin, A.L. Vasiliev, G. Konstantinidis, A. Stavrinidis, G. Stavrinidis, M.D. Croitoru, A.A. Shanenko. *Phys. Status Solidi RRL*, **13**, 1800317 (2019).
- [9] К.Ю. Арутюнов, Е.А. Седов, И.А. Голоколенов, В.В. Завьялов, Г. Константи́нидис и др. *ФТТ* **61**, 9, 1609 (2019).
- [10] V.V. Zavyalov, S.A. Chernyaev, K.V. Shein, A.G. Shukaleva, K.Yu. Arutyunov. *J. Phys.: Conf. Ser.* **969**, 012086 (2018).
- [11] Н.В. Чураев. *Успехи химии* **73**, 1, 26 (2004).

Редактор К.В. Емцев