

06;12

## Эффект дистанционного переключения в системе металл—полимер—металл

© И.Р. Набиуллин,<sup>1</sup> А.Н. Лачинов,<sup>1</sup> А.Ф. Пономарев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН, 450075 Уфа, Россия

<sup>2</sup> Бирская государственная социально-педагогическая академия, 452320 Бирск, Россия  
e-mail: ilsurufa82@mail.ru

(Поступило в Редакцию 1 июля 2009 г.)

Исследовано явление электронного переключения тонкой полимерной пленки в результате изменения граничных условий на интерфейсе металл—полимер. Показано, что переход полимера в высокопроводящее состояние возможно реализовать при пространственном разделении металла, в котором происходит изменение положения электрохимического потенциала, от области полимерной пленки, в которой происходит электронное переключение. Предложено объяснение эффекта на основе инжекционной модели возникновения проводимости в структуре металл—полимер—металл.

### Введение

Первые сообщения о наблюдении эффекта переключения в пленках несопряженных полимеров можно отнести к середине 1960-х гг. [1]. Позднее, на новом классе несопряженных полимеров — полиариленафталидах — было установлено, что эффект переключения можно инициировать с помощью одноосного давления [2] и других физических воздействий [3]. Электропроводящее состояние, возникающее в результате такого воздействия, обладает металлическим типом проводимости. Обращало на себя внимание то, что необходимо очень малое с энергетической точки зрения давление для перехода полимерного материала в состояние, по уровню электропроводности сравнимое с металлами. За прошедшее время было выдвинуто много гипотез в попытке объяснить это явление. Все они условно делятся на две группы.

Первая базируется на тривиальном объяснении возникновения металлической проводимости в тонкой полимерной пленке за счет контактирования металлических электродов между собой либо прораствания металлических дендритов через полимерную пленку [4], либо прямого электрического контакта электродов через разрывы и неоднородности тонкой органической пленки. Отрицать возможность реализации таких процессов в полимерных пленках толщиной менее  $1\ \mu\text{m}$  невозможно, так как их просто реализовать.

Вторая группа базируется на том, что существуют физические условия, при которых эффект переключения в тонких полимерных пленках обусловлен исключительно электронными процессами [5]. Очевидно, что доказательство и реализация второго подхода к проблеме открывает перед этими явлениями значительно более широкие перспективы как с фундаментальной стороны, так и с практической точки зрения.

### Теоретический анализ

Все экспериментальные результаты по исследованию эффекта переключения, представленные в мировой литературе до настоящего времени, основаны на анализе изменения электропроводности в структуре металл—полупроводник(диэлектрик, полимер)—металл, полученного в результате непосредственного воздействия внешнего фактора (электрического поля, давления, температуры и т.п.) на область материала, в которой происходит изменение электропроводности. Наличие нескольких видов воздействия усложняет интерпретацию явления в данной постановке вопроса.

В настоящей работе представлены результаты исследования эффекта переключения в полимерной пленке, индуцированного в таких условиях, при которых область изменения внешнего воздействия и область изменения электропроводности в полимерной пленке пространственно разделены.

Идея эксперимента заключалась в следующем. Для исследований был выбран известный эффект переключения, индуцированный изменением граничных условий в структуре металл—полимер—металл [6]. Изменение граничных условий обеспечивалось плавлением одного из электродов. Ранее в работе [7] было сделано предположение о том, что переключение становится возможным из-за перераспределения поверхностного заряда в приконтактной области полимера вследствие резкого изменения эффективной работы выхода металла вблизи критической температуры. Это предположение не противоречило результатам работ [8,9], полученным на основе численного моделирования поведения электрохимического потенциала вблизи фазовых переходов 1-го и 2-го рода, и последующей их экспериментальной проверке.

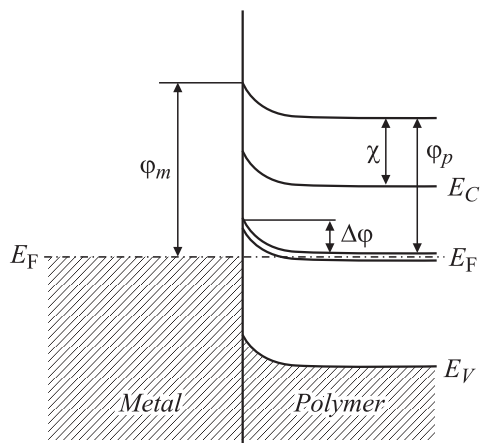


Рис. 1. Зонная диаграмма границы металл–полимер.

На рис. 1 показана зонная диаграмма контакта металл–электропроводящий полимер [10]. Особенностью этой диаграммы является наличие узкой электропроводящей зоны в середине щели полимера. Согласно одной из гипотез, именно подобная узкая зона может отвечать за транспортные свойства тонких диэлектрических пленок [11]. Изменение положения уровня Ферми металла в области его фазового перехода относительно узкой зоны в полимере изменяет условия инжекции заряда из металла в полимер и тем самым регистрируется как изменение проводимости системы в целом.

В настоящей работе предполагалось, что введение прослойки из пассивного в выбранной области температур металла (отсутствие фазовых и структурных превращений) между полимером и металлом, претерпевающим фазовый переход, не должно препятствовать электронному переключению, так как в соответствии с правилом Вольты изменение работы выхода одного из контактирующих металлов приведет к изменению контактной разности потенциалов во всей системе, т. е. в том числе и потенциала на границе раздела „пассивный“ металл–полимер. Таким образом, если переход полимера в высокопроводящее состояние вызван изменением положения уровня Ферми металла (эффективной работы выхода) в точке фазового перехода, то аналогичного результата можно достичь, если между металлом (1), претерпевающим фазовый переход, и полимерной пленкой поместить другой металл (2), стабильный в заданном интервале температур. В такой ситуации все структурно-механические изменения (изменение агрегатного состояния, стрикционные явления и т. п.) в металле (1) могут быть конструктивно подавлены с помощью металла (2).

В связи с этим целью настоящей работы было исследование электронного переключения в структуре металл–полимер–металл, индуцированного фазовым переходом первого рода в одном из металлов при условии пространственного разделения части электрода,

претерпевающей фазовый переход, с областью полимерной пленки, в которой происходит электронное переключение.

## Объекты и методы

Объектом исследований был выбран полимер из класса полиарилефталидов — полидифенилефталид (ПДФ). Выбор объяснялся следующими причинами. Во-первых, в этом полимере ранее наблюдались переходы в высокопроводящее состояние с наиболее хорошо изученными электрофизическими свойствами. Во-вторых, ПДФ обладает хорошими пленкообразующими свойствами и не имеет температурных особенностей проводимости вплоть до температуры размягчения (на воздухе 420°C).

Структура образцов представлена на рис. 2.

Образцы изготавливались следующим образом. На предварительно очищенную стеклянную подложку методом термодиффузионного напыления наносился нижний электрод из меди в виде тонкой миллиметровой полосы. Далее методом центрифугирования наносилась полимерная пленка из раствора в циклогексаноне. В экспериментах использовались 5 и 7.5% растворы полимера, толщина образовавшихся пленок при вращении центрифуги со скоростью 1500 rot/min составляла соответственно 0.75 и 1  $\mu\text{m}$ . Толщину полимерной пленки контролировали с помощью оптической и зондовой микроскопии.

После сушки полимерной пленки при температуре 150°C наносился пассивный верхний слой из меди. При этом между нижним электродом и верхним слоем меди образовывалось перекрестие площадью 1  $\text{mm}^2$ , разделенное слоем полимера. Выбор меди был обусловлен тем, что эффективная работа выхода меди сопоставима с работой выхода полимера ( $\phi_{\text{Cu}} = 4.4 \text{ eV}$ ,  $\phi_{\text{ПДФ}} = 4.2 \text{ eV}$ ). Пассивному слою также придавали специальную форму, она представляла собой полосу миллиметровой ширины, на которой на фиксированных расстояниях имелись прямоугольные площадки. На этих площадках в процессе проведения измерений располагались навески легкоплавкого металла.

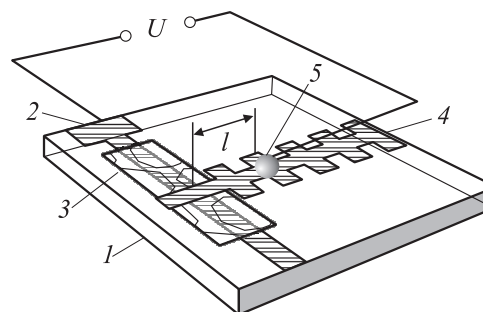


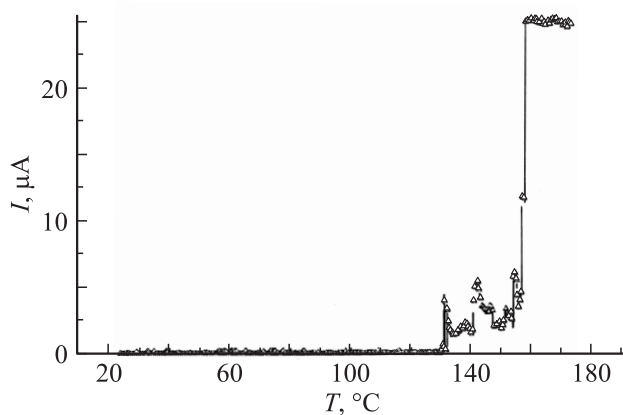
Рис. 2. Структура экспериментального образца: 1 — стеклянная подложка, 2 — нижний медный электрод, 3 — полимерная пленка, 4 — пассивный слой меди, 5 — индиевая навеска.

Далее экспериментальный образец помещался в нагревательное устройство, которое позволяло производить нагрев образца с постоянной скоростью до температуры  $\sim 300^\circ\text{C}$ .

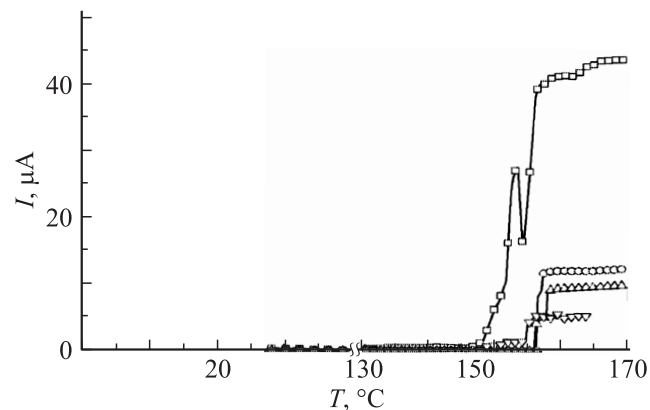
## Результаты и обсуждение

На рис. 3 представлена характерная температурная зависимость тока, протекающего через систему In–ПДФ–Cu. Аналогичная зависимость была получена в структуре In–Cu–ПДФ–Cu при непосредственном контакте индия с медным электродом в области приложения электрического поля к полимеру. На зависимости отчетливо видно, что вблизи температуры плавления In наблюдается резкое увеличение тока, протекающего через экспериментальную структуру. При начальной комнатной температуре система находилась в диэлектрическом состоянии. Сопротивление полимерного образца  $\sim 10\text{ G}\Omega$ , значение протекающего тока мало. При нагреве значение тока, протекающего через систему металл (1)–полимер–металл (2), остается неизменным до температуры  $130\text{--}135^\circ\text{C}$ . Выше этой температуры в измерительной цепи возникают флуктуации тока. Эти флуктуации существуют при дальнейшем повышении температуры измерительной ячейки вплоть до температуры плавления верхнего электрода. В работе [12] наличие увеличивающихся по амплитуде флуктуаций тока связывалось с предпереходными явлениями, например, поверхностным моноатомным плавлением материала электрода, предваряющим объемный фазовый переход [13].

При достижении температуры плавления (индий —  $156.2^\circ\text{C}$ ) в системе происходит скачкообразное увеличение тока. Сопротивление образца уменьшается до приборного нуля. Ток достигает своего максимального значения в данном цикле измерений.



**Рис. 3.** Температурные зависимости тока, протекающего через систему металл (1)–полимер–металл (2), при использовании индия в качестве металла (2). Напряжение, приложенное к системе,  $U = 2.5\text{ V}$ . Толщина полимерной пленки  $d = 0.75\ \mu\text{m}$ .



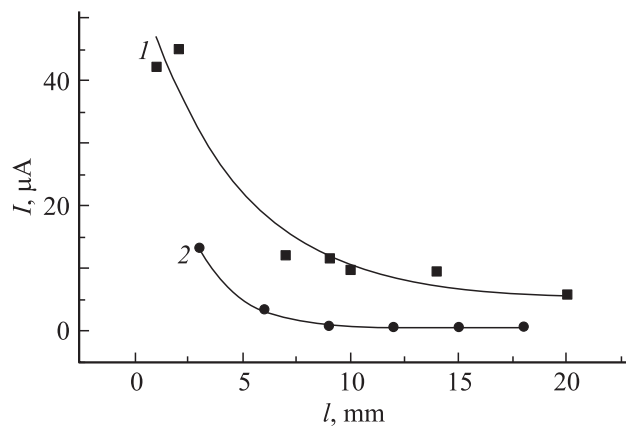
**Рис. 4.** Температурные зависимости тока от расстояния удаления плавкого электрода. Напряжение на образце  $U = 4.5\text{ V}$ , толщина полимерной пленки  $d = 1\ \mu\text{m}$ ;  $\square$  — 0,  $\circ$  — 7,  $\triangle$  — 14,  $\nabla$  — 20 mm.

На рис. 4 представлены температурные зависимости протекающего через экспериментальную структуру тока при удалении индиевой навески по пассивному слою меди от места локализации электрического поля (рис. 2).

Результаты измерений, представленные на рис. 4, позволяют утверждать, что переключение проводимости в системе металл–полимер–металл может происходить и при отсутствии прямого контакта полимерной пленки и металла, претерпевающего фазовый переход. На месте приложения электрического поля (перекрестия) переключение в высокопроводящее состояние происходит при температуре плавления индиевой навески, ток через систему достигает максимального значения, при дальнейшем увеличении температуры наблюдаются осцилляции тока вблизи этого значения. Ситуация не изменяется и при удалении навески на небольшие расстояния. При удалении навески более чем на 5 mm переключение происходит при температуре плавления, однако максимальное значение тока существенно уменьшается. На рис. 5 приведены зависимости максимального значения тока, регистрирующегося при переходе образца в проводящее состояние, в зависимости от расстояния, на которое была удалена индиевая навеска.

Достичь полного исчезновения эффекта переключения в данной серии экспериментов не удалось в связи ограничением, накладываемым конструкцией измерительной ячейки. Однако из полученных результатов следует, что с увеличением расстояния проявление эффекта уменьшается (рис. 5) и, скорее всего, на некотором критическом расстоянии переход в высокопроводящее состояние в полимере наблюдаться не будет.

Полученные результаты можно объяснить, если исходить из наличия узкой электропроводящей зоны в середине запрещенной зоны полимера. Изменение положения уровня Ферми индия в области его фазового перехода относительно узкой электропроводящей зоны в полимере изменяет условия инжекции заряда из металла



**Рис. 5.** Зависимости величины максимального тока, протекающего в структуре Cu–полимер–Cu, от расстояния  $l$  (см. рис. 2) до места плавления индиевой навески: 1 — для образца с толщиной полимерной пленки  $d = 1 \mu\text{m}$  и напряжением  $U = 4.5 \text{ V}$ , 2 — для образца с  $d = 0.75 \mu\text{m}$  и  $U = 2 \text{ V}$ . Сплошными линиями показаны аппроксимации зависимостей экспоненциальной функцией.

в полимер, что приводит к возрастанию тока в цепи. Медный электрод, расположенный между полимерной пленкой и индием, в данном случае не влияет на условия инжекции, а служит только для передачи разности потенциалов.

Следует отметить, что данный эффект переключения наблюдается и в случае, когда температура полимерной пленки остается неизменной, а изменяется только температура индиевой навески.

## Заключение

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют, что использование тонкой полимерной пленки типа ПДФ в структуре металл–полимер–металл позволяет изучать изменения в металлических электродах, сопровождающие структурные переходы в них. Полученные результаты позволяют получить новый тип датчиков фазовых переходов. К достоинствам данного метода можно отнести высокую чувствительность, простоту в реализации, доступность, высокую воспроизводимость и надежность.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований президиума РАН № 18, подпрограммы „Фундаментальные принципы создания и исследования новых веществ и материалов для молекулярной электроники и спинтроники“.

## Список литературы

- [1] Gregor L.V., Kaplan L.H. // *Thin Solid Films*. 1968. Vol. 2. N 1–2. P. 95.
- [2] Лачинов А.Н., Жеребов А.Ю., Корнилов В.М. // *Письма в ЖЭТФ*. 1990. Т. 52. № 2. С. 742.
- [3] Лачинов А.Н., Воробьева Н.В. // *УФН*. 2006. Т. 176. № 12. С. 1249.
- [4] Agrinskaya N.V., Kozub V.I. // *Solid State Commun.* 1998. Vol. 106. N 2. P. 111.
- [5] Пономарев О.А., Шиховцева Е.С. // *ЖЭТФ*. 1995. Т. 107. № 2. С. 637.
- [6] Корнилов В.М., Лачинов А.Н. // *ЖЭТФ*. 1997. Т. 111. № 4. С. 1513.
- [7] Загуренко Т.Г., Корнилов В.М., Лачинов А.Н. // *ЖТФ*. 2001. Т. 71. Вып. 8. С. 27.
- [8] Matlak M., Pietruszka M. // *Physica*. 2000. Vol. 291. N 291. P. 12.
- [9] Matlak M., Pietruszka M., Rowinski E. // *Phys. Rev. B*. 2001. Vol. 63. P. 052 101.
- [10] Салихов Р.Б., Лачинов А.Н., Рахмеев Р.Г. // *ФТТ*. 2007. Т. 41. Вып. 10. С. 1182.
- [11] Simmons J.G., Verderber R.R. // *Proc. Roy. Soc.* 1967. Vol. 301. N 14. P. 6477.
- [12] Лачинов А.Н., Загуренко Т.Г., Корнилов В.М. и др. // *ФТТ*. 2000. Т. 42. Вып. 10. С. 1882.
- [13] Belonoshko A.B., Skorodumova N.V., Rosengren A. et al. // *Phys. Rev. B*. 2006. Vol. 73. P. 012 201.