

УДК 541.64:537.3

## ЭФФЕКТ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ ПРОВОДИМОСТИ В ТОНКИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЛОЯХ<sup>1</sup>

© 2008 г. В. А. Колесников, М. Г. Тедорадзе, А. Р. Тамеев, А. В. Ванников

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина

Российской академии наук  
119991 Москва, Ленинский пр., 31

Поступила в редакцию 12.07.2007 г.  
Принята в печать 09.04.2008 г.

Экспериментально исследован эффект переключения в проводящее состояние тонких полимерных слоев под действием давления и прикладываемого к электродам напряжения. Эффект переключения наблюдали в тонких слоях полидифениленфталида, поливинилкарбазола, некоторых ароматических полимидов и метоксиполифениленвинилена. Установлено, что эффект переключения критическим образом зависит от способа формирования контакта металл–полимер.

### ВВЕДЕНИЕ

Эффект переключения тонких полимерных слоев в высокопроводящее состояние является предметом изучения многих групп ученых на протяжении нескольких последних десятилетий [1–5]. Однако до сих пор нет общепринятых теоретических представлений по этому вопросу. Фактически нет и непротиворечивых объяснений наблюдаемым эффектам. Причина такого положения заключается в том числе и в недостатке и противоречивости экспериментальных данных для различных объектов и разных условий переключения.

Как показал анализ литературных данных и результаты настоящей работы, следует различать переход из диэлектрического состояния в проводящее самого полимера и переход в проводящее состояние образца в целом. Последний может быть обусловлен переходом от монополярной к биполярной инжекции носителей заряда, при которой происходит эффективная излучательная или безызлучательная рекомбинация носителей. Один из электродов образца обычно является более инжектирующим для носителей за-

ряда, чем противоположный электрод. При повышении прикладываемого напряжения или увеличении давления при одноосном сжатии происходит уменьшение высоты и ширины потенциальных барьеров для носителей заряда у электродов. Это ведет к инжекции заряда с противоположного электрода, причем она имеет, как правило, туннельный характер. Такой переход образца из непроводящего в проводящее состояние мы будем называть поверхностным эффектом, а переход самого полимера в проводящее состояние – объемным эффектом. После перехода образец будет находиться некоторое время в проводящем состоянии. В случае поверхностного эффекта это связано с тем, что в полимере вблизи межфазной поверхности электрод–полимер имеется значительное число ловушек для носителей заряда [6]. Объемный заряд захваченных в них носителей может изменить инжекционные свойства контакта [7, 8], и образец может некоторое время быть проводящим.

В случае объемного эффекта переход образца в проводящее состояние сопровождается образованием весьма высокопроводящих каналов диаметром 10–50 нм, пронизывающих слой полимера от одного до другого электрода [1, 9]. Распад высокопроводящих каналов может происходить при устранении причин их появления со временем под действием температуры или других факторов. Часто образец остается в проводящем состоянии достаточно длительное время. В работе [5] обра-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 05-03-34827 и 08-03-00125, 08-03-00796, 07-03-00149) и Международного научно-технического центра (грант 3718).

E-mail: Kolesnikov1947@fromru.com (Колесников Владислав Алексеевич).

зование высокопроводящего состояния связывают с инициированным внешним воздействием изменением у части атомов углерода в основной цепи  $sp^3$ -гибридизации на  $sp^2$ -гибридизацию, причем в цепи полимера образуются достаточно длинные участки непрерывного сопряжения. Распространение проводящего импульса вдоль полимерной цепи описывается в работе [5] солитонным решением. Ясно, что данный механизм неприменим к значительной части широкозонных полимеров, в которых наблюдается переключение от диэлектрического к проводящему состоянию под действием возмущающих внешних факторов [1].

В настоящей работе сделана попытка рассмотрения эффекта переключения проводимости в различных полимерах под действием одноосного давления и прикладываемого напряжения с общих позиций и исследовано влияние некоторых технологических условий приготовления образцов на эффект переключения.

## ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

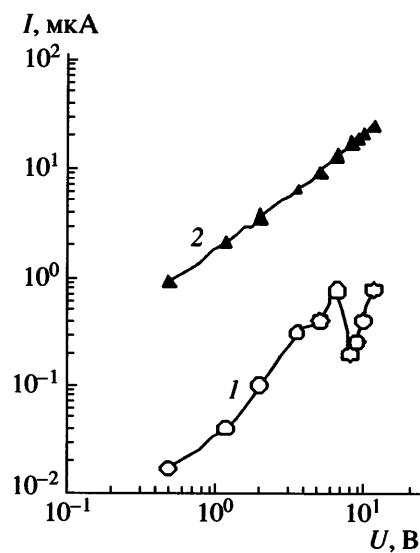
Образцы изготавливали на вращающемся столике поливом раствора полимера на стеклянные подложки с нанесенным на них в заводских условиях проводящим слоем FTO ( $SnO_2$ , допированный фтором). Размер подложек  $18 \times 24$  мм. Толщину полимерных слоев оценивали на интерферометре МИИ-4. Ее варьировали в пределах 100–1000 нм. Исследовали различные полимеры, такие как поливинилкарбазол (ПВК), ПС, ПК, полидифениленфталид (ПДФ), различные ароматические полимииды, метоксиполифениленвинилен (МПФВ) и т.д. Вольтамперные характеристики (ВАХ) измеряли как в режиме стабилизации напряжения, так и в режиме стабилизации тока. Ниже представлены и проанализированы ВАХ для трех полимеров: МПФВ, ПВК и ПДФ. Площадь образцов определялась размером верхнего электрода и составляла  $\sim 10$  мм $^2$ . Верхние алюминиевые электроды наносили термическим напылением в вакууме. Напыление проводили в двух различных режимах. В первом фракционном режиме вначале напыляли прозрачный и, вероятно, не сплошной слой алюминия толщиной  $\sim 0.2$ –1.0 нм. Алюминиевую фольгу наматывали на вольфрамовую спираль. При плавлении алюминий образовывал каплю, висящую на спирали. Повышали ток, текущий по спирали, вслед-

ствие чего увеличивалась температура капли. В какой-то момент наблюдали разрыв прозрачной пленки окиси на капле и начало распыления металла. На долю секунды открывали заслонку и проводили напыление. Затем через 3–4 мин повторяли такое же напыление. Еще через  $\sim 4$  мин напыляли слой Al толщиной 50–80 нм со скоростью  $\sim 1.0$  нм/с. При втором, нефракционном режиме слой алюминия толщиной 60–100 нм напыляли непрерывно со скоростью 1–2 нм/с в вакуумной камере ВУП-4 при давлении остаточных газов воздуха  $10^{-3}$  Па. При таком давлении и крайне малой начальной скорости напыления при фракционном режиме на поверхности полимера образуются вкрапления окиси алюминия  $Al_2O_3$ . Инжекция носителей заряда и вероятность появления на вольтамперной характеристике участка с отрицательным дифференциальным сопротивлением при фракционном напылении выше, чем при обычном напылении алюминиевого электрода [7, 8].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нами было замечено, что переключение в высокопроводящее состояние происходит у тех образцов, которые были полity перед тем, как раствор полимера образовывал практически не растворимый гель, т.е. переходил в желеобразное состояние. В химии полимеров такое состояние называется студнем. После образования студня полить образцы не представлялось возможным, поскольку студень не растекался по поверхности подложки, и добавление растворителя не меняло положения дел. Однако те полимеры, растворы которых не образовывали со временем студень, не способны были при любых воздействиях переходить из диэлектрического в проводящее состояние. Это относится, например, к ПС и ПК, которые не образуют студень из растворов. Большинство исследованных полимеров, однако, переходило из низкопроводящего состояния в проводящее при соответствующем подборе растворителя.

На рис. 1 представлены ВАХ для образца МПФВ в непереключенном (кривая 1) и в переключенном состоянии (кривая 2). Переключение происходило при приложении давления  $\sim 0.2$  МПа. В отличие от широкозонных полимеров [1] проводимость здесь изменялась не на многое порядков

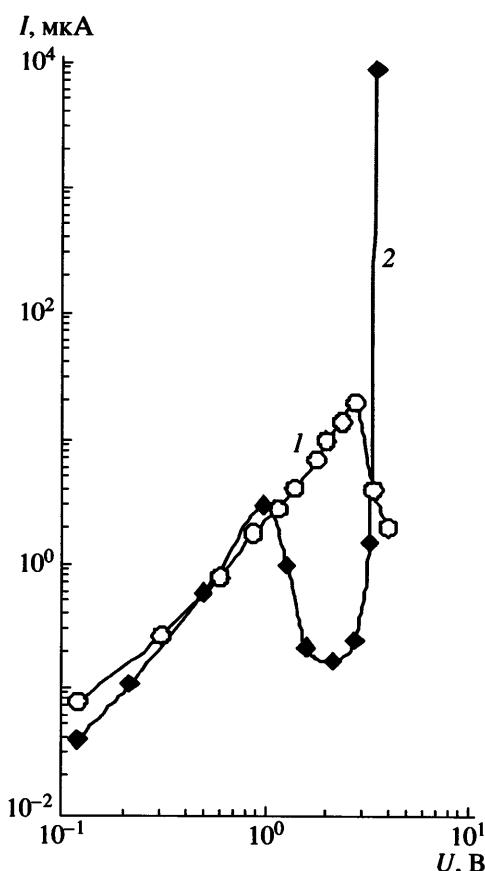


**Рис. 1.** Вольт-амперные характеристики для образца FTO–МПФВ–Al в непереключенном (1) и переключенном состояниях (2).

величины, а всего в 50–80 раз. Обращают на себя внимание два факта: первый – в низкопроводящем состоянии наблюдается участок с отрицательным дифференциальным сопротивлением, второй – ВАХ в более высокопроводящем состоянии имеет линейный характер.

ВАХ образца ПДФ толщиной 550 нм без приложения давления (кривая 1) и под давлением  $\sim 0.1$  МПа (кривая 2) приведены на рис. 2. При напряжении, превышающем 3.5 В, под давлением  $\sim 0.1$  МПа происходит переключение образца в проводящее состояние. Этому предшествует участок с отрицательным дифференциальным сопротивлением. Проводящее состояние в ПДФ отличается от низкопроводящего почти на пять порядков по проводимости.

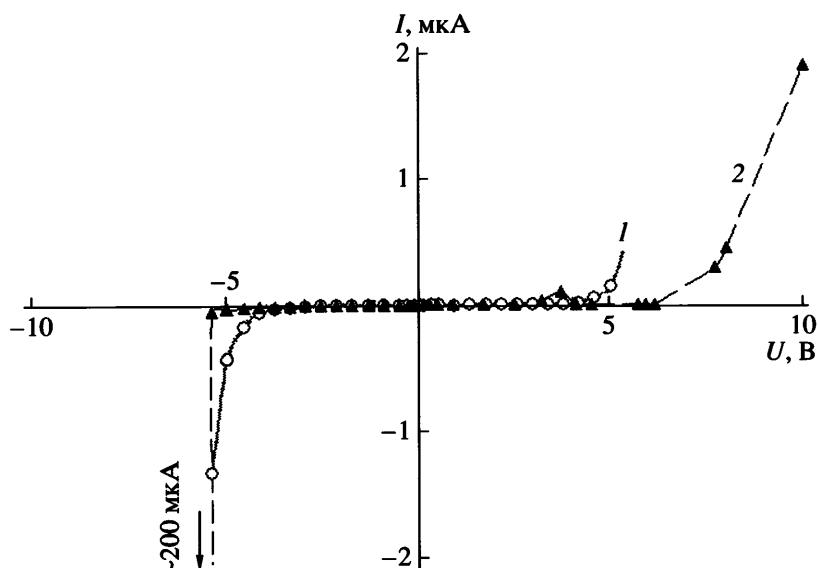
На рис. 3 представлены две ВАХ для образцов на одном и том же слое ПВК толщиной  $\sim 500$  нм в условиях, когда не прикладывается внешнее давление. Кривая 1 представляет ВАХ образца, верхний электрод которого нанесен фракционным способом, кривая 2 – ВАХ образца, расположенного рядом с первым, но с обычным алюминиевым электродом. При напряжении  $\sim 5.6$  В у образца с фракционным электродом при отрицательной полярности на этом электроде наблюдается переход в проводящее состояние. При положительной полярности переключения в проводящее состояние не происходит. Для расположенных ря-



**Рис. 2.** Вольт-амперные характеристики для образца FTO–слой ПДФ толщиной 550 нм–Al без приложения давления (1) и под давлением  $\sim 0.1$  МПа (2).

дом образцов с нефракционными (обычными) электродами добиться переключения в проводящее состояние без приложения дополнительного давления не удалось при любой полярности на электродах. При повышении напряжения начиналось выгорание Al-электрода.

Для ВАХ образцов в низкопроводящем состоянии характерным является наличие в начале характеристики линейного участка, а затем – квадратичной зависимости тока от напряжения, заканчивающейся участком с отрицательным дифференциальным сопротивлением. Если образец не переходил в проводящее состояние, то за этим участком опять следовала квадратичная зависимость. Для высокопроводящего состояния характерна линейная ВАХ, иногда при повышении напряжения переходящая в более крутую, близкую к квадратичной, зависимость (рис. 1 и 4). На рис. 4 показана ВАХ образца ПВК в проводящем состоянии с нефракционным электродом.



**Рис. 3.** Вольт-амперные характеристики для образцов одного и того же слоя ПВК толщиной ~500 нм с на-несенным фракционным способом электродом (1) и обычным алюминиевым электродом (2) в условиях, когда к образцам не прикладывается давление.

Переход в проводящее состояние происходил под действием давления 0.2 МПа.

Мы установили, что с большой долей вероятности необходимым условием перехода полимера из диэлектрического в проводящее состояние является возможность после его растворения образовывать студень из раствора при достаточно длительном хранении.

Студни такого типа относятся к однофазным системам, которые возникают в результате локальной кристаллизации макромолекул полимера с высокой ММ и, как правило, с сильно-взаимодействующими полярными группами. За студнение здесь означает формирование пространственной сетки, обусловленной локальной кристаллизацией макромолекул полимера [10].

Для исследованных нами полимеров характерно отсутствие изменений физических свойств студнеобразного состояния полимера при добавлении растворителя и дальнейшем сколь угодно длительном хранении. Студень при этом не набухал, т.е. молекулы растворителя не проникали в него. Также обращает на себя внимание замеченный нами факт, что время высыхания студня до твердого состояния на много порядков превышает время высыхания гомогенного раствора. Указанные факты свидетельствуют о том, что свой-

ства студнеобразного состояния исследованных нами полимеров, возможно, в несколько большей степени обусловлены наличием кристаллических областей, чем образованием пространственной сетки макромолекул полимера, так как молекулам растворителя гораздо труднее проникнуть через кристаллическую область, чем миновать пространственную сетку.

Мы установили также, что вероятность студнеобразования зависит от растворителя. В разных растворителях различные полимеры застуднивают с большей или меньшей вероятностью. Иначе говоря, политые из разных растворителей образцы одного и того же полимера могут переходить или не переходить в проводящее состояние. Поскольку мы наблюдали, что в один и тех же растворителях застуднивают достаточно различные по своему химическому строению полимеры, такие как ПВК, ПДФ, некоторые ароматические полиимида, МПФВ и другие, предположение о том, что для исследованных нами полимеров студень образуется вследствие химических реакций полимера с растворителем или с газами окружающей атмосферы, не выдерживает критики.

Если раствор полимера перед тем, как он застуднивает, нанести на подложку, то после испарения растворителя структура слоя должна представлять собой наноразмерные кристаллические

области, разделенные аморфной фазой полимера. Аналогичная структура характерна для допированных слоев полианилина и полипиррола. Предполагают, что кристаллические области этих полимеров имеют металлическую проводимость. Размеры кристаллических областей 5–7 нм. Области разделены аморфной фазой. В работе [11] переход изолятор–проводник связывается с резонансным характером туннелирования электронов между ближайшими кристаллическими областями.

В нашем случае кристаллические области должны быть несколько большего размера в силу более сложной структуры исследуемых полимеров. Если полученный полимерный слой подвергнуть одноосному сжатию (давлению), то расстояние между кристаллическими областями вдоль оси сжатия будет уменьшаться, так как твердость у кристаллических областей больше, чем у аморфных. Это может приводить к образованию мостиков из кристаллитов, замыкающих верхний и нижний электрод. Поперечные размеры таких мостиков достоверно установлены [1, 9]. Это так называемые высокопроводящие каналы диаметром 10–50 нм. Проводимость по таким каналам будет выше, поскольку подвижность носителей заряда в органических кристаллах выше, чем в аморфных органических средах [12].

Приведенные предположения, безусловно, нуждаются в подтверждении другими экспериментальными методами. И одни они, к сожалению, не решают проблемы возникновения высокопроводящего состояния в некоторых полимерах. Например, для МПФВ таких предположений, возможно, вполне достаточно. Действительно, наблюдаемое нами изменение проводимости можно объяснить возникновением кристаллических мостиков между электродами образца.

Однако в ПДФ проводящее состояние отличается от низкопроводящего почти на пять порядков по проводимости. Такое изменение проводимости уже невозможно объяснить переходом полимера из аморфного состояния в кристаллическое. Как показывают оценки [1], проводимость по каналам в ряде случаев превышает металлическую, тогда как проводимость органических кристаллов на много порядков ниже. Разрешение этого противоречия следует искать в характере переноса заряда в кристаллических областях полимеров. Как известно [13], частотный фактор в предэкспоненциальном

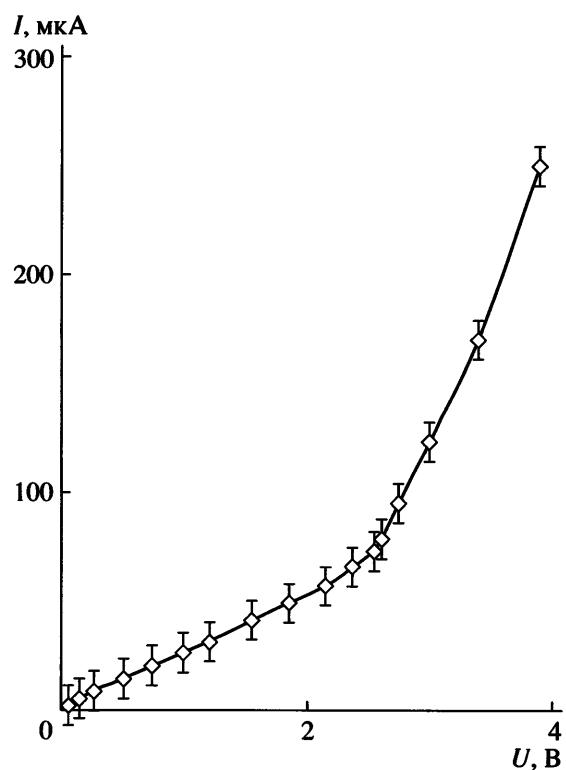


Рис. 4. Вольт-амперная характеристика образца ПВК в проводящем состоянии с нефракционными электродами; переход в проводящее состояние произошел под действием давления 0.2 МПа.

множителе выражения, описывающего термический выброс носителей заряда из локального состояния, в подавляющем большинстве случаев совпадает с частотой вращения транспортного сегмента. Геометрический фактор кристаллического состояния способствует синхронизации фаз вращения транспортных сегментов, что будет приводить к резонансному характеру транспорта носителей заряда по кристаллическим областям полимеров. Кроме того, здесь вступает в игру наоразмерный масштаб каналов, движение по которым может иметь свои особенности.

Переход в проводящее состояние под действием только прикладываемого к образцу электрического поля также не обходится без давления. Электроды образца притягиваются друг к другу под действием приложенного поля. В пренебрежении объемным зарядом выражение для давления со стороны плоских электродов имеет вид

$$p = \frac{\epsilon \epsilon_0 U^2}{2d^2},$$

где  $U$  – прикладываемое напряжение,  $d$  – расстояние между электродами,  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость.

Давление, возникающее вблизи перехода в проводящее состояние, для различных образцов находится в пределах 0.01–0.10 МПа. Это довольно значительное давление, сравнимое с критическим давлением перехода некоторых полимеров в проводящее состояние. Таким образом, возможно, именно давление является причиной перехода полимера в проводящее состояние.

Объяснение наблюдаемого эффекта переключения без приложения давления для образцов с фракционным напылением электрода заключается в локальной инжекции электронов из верхнего алюминиевого электрода в полимер и образовании на некотором расстоянии от межфазной поверхности полимер–электрод локального объемного отрицательного заряда. Фактически это означает перенос части заряда электрода на более близкое расстояние к противоположному электроду. И поскольку давление на полимер обратно пропорционально квадрату расстояния между зарядами, последнее ведет к увеличению давления в объеме полимера.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Переход тонких слоев широкозонных полимеров в проводящее состояние наблюдается у тех полимеров, которые, будучи растворенными в растворителе, используемом для полива слоя, способны со временем образовывать студнеобразное состояние. Переключение в проводящее состояние сопровождается, как правило, изменением вольтамперной характеристики от нелинейной – для низкопроводящего состояния, к линейной – для высокопроводящего состояния. Вели-

чина проводимости и характер перехода различных полимеров в проводящее состояние зависят не только от типа полимера, но и от условий приготовления образцов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лачинов А.Н., Воробьев Е.В. // Успехи физ. наук. 2006. Т. 176. № 12. С. 1249.
2. Pagnia H., Sotnik N. // Phys. Status Solidi A. 1988. V. 108. № 1. P. 11.
3. Schmidt P.E., Mena J.G., Callarotti R.C. // Thin Solid Films. 1978. V. 55. P. 9.
4. Elyashevich A.M., Kiselev A.A., Liapzev A.V., Miroshnichenko G.P. // Phys. Lett. A. 1991. V. 156. P. 11.
5. Пономарев О.А., Шиховцева Е.С. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1995. Т. 107. № 2. С. 637.
6. Рычков А.А., Бойцов В.Г. Электретный эффект в структурах полимер–металл. СПб.: Изд-во Рос. гос. пед. ун-та им. А.И. Герцена, 2000.
7. Колесников В.А., Золотаревский В.И., Ваников А.В. // Хим. физика. 2004. Т. 23. № 1. С. 90.
8. Kolesnikov V.A., Zolotarevsky V.I., Vannikov A. V. // Phys. Status Solidi A. 2003. V. 200. № 2. P. 388.
9. Скалдин О.А., Жеребов А.Ю., Лачинов А.Н., Чувыров А.Н., Делев В.А. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 51. № 3. С. 141.
10. Папков С.П. Студнеобразное состояние полимеров. М.: Химия, 1974.
11. Prigodin V.N., Epstein A.J. // Synth. Met. 2002. V. 125. № 1–2. P. 43.
12. Поуп М., Свенберг Ч. Электронные процессы в органических кристаллах. М.: Мир, 1985. Т. 1, 2.
13. Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д., Костюков Н.С. Диэлектрические свойства полимеров в полях ионизирующих излучений. М.: Наука, 2005.

## The Conduction Switching Effect in Thin Polymer Layers

V. A. Kolesnikov, M. G. Tedoradze, A. R. Tameev, and A. V. Vannikov

Frumkin Institute of Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 31, Moscow, 119991 Russia

e-mail: 1947@fromru.com

**Abstract**—The effect of pressure-induced and field-induced conduction switching in thin polymer layers was experimentally studied. Conduction switching was observed in thin layers of poly(diphenylene phthalide), polyvinylcarbazole, some aromatic polyimides, and methoxypoly(phenylene–vinylene). It was found that conduction switching depends in a critical manner on the formation mode of the metal/polymer contact.