Письма в ЖЭТФ, том 90, вып. 11, с. 821 – 825 

# Аномально высокая проводимость вдоль интерфейса двух полимерных диэлектриков

*Р. М. Гадиев*[1)], *А. Н. Лачинов*[+*], *В. М. Корнилов*[+], *Р. Б. Салихов*[*], *Р. Г. Рахмеев*[+], *А. Р. Юсупов*[*]

[+]*Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН, 450034 Уфа, Россия*

[*]*Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, 450000 Уфа, Россия*

Поступила в редакцию 30 октября 2009 г.

Продемонстрирована возможность создания области с аномально высокой проводимостью на интерфейсе двух диэлектрических полимеров. Проведена оценка подвижности носителей заряда и удельной проводимости этой области несколькими методами. Анализ полученных результатов позволил выдвинуть гипотезу о формировании в области интерфейса между двумя диэлектрическими пленками полимеров слоя с квазидвумерным электронным газом.

PACS: 73.21.Ac, 73.61.Ph

В настоящей работе показана возможность формирования на границе раздела двух полимерных пленок наноразмерной области с электронными свойствами, отличными от объемных. В частности, электропроводность интерфейсного слоя достигает единиц $(\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$, превышая объемную на 8–10 порядков, подвижность носителей заряда при этом возрастает до $1-10\cdot10^{-2}\,\text{см}^2\cdot\text{В}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$.

Поводом для данного исследования стала работа [1], в которой были представлены результаты исследования границы раздела двух диэлектрических материалов – $LaAlO_3$ и $SrTiO_3$, обладающих аномальными электронными свойствами, в частности подвижность носителей заряда достигала величины $\mu=10^4\cdot10^{-2}\,\text{см}^2\cdot\text{В}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$, позже [2] в таких структурах были обнаружены сверхпроводимость и гигантское магнетосопротивление. Было предложено объяснение этих явлений на основе гипотезы о формировании в переходном между двумя диэлектриками слое двумерного электронного газа. Механизм формирования этого газа до конца не ясен, но активное изучение свойств этого интерфейса позволило обнаружить много замечательных свойств, среди которых сверхпроводимость [2] при 200 нК, магнетосопротивление [2, 3], ферромагнитное упорядочение электронов [3], управление полем [4] и многие другие свойства [5], присущие двумерному электронному газу. Позже, в 2008 г., аналогичные результаты были получены в работах [6, 7], в которых переходной слой формировался на границе двух органических диэлектриков TTF (tetrathiofulvalene) и TCNQ (7,7,8,8,-tetracyanoquinodimethane). В этих структурах величина подвижности составляла несколько единиц $10^{-2}\,\text{см}^2\cdot\text{В}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ и был обнаружен металлический характер проводимости.

В рамках одной из предложенных ранее моделей [8 – 10] предполагалось, что для формирования двумерного электронного газа на границе раздела двух диэлектриков необходимо наличие дипольных групп хотя бы на одной из контактирующих поверхностей. С этой точки зрения представляется возможным использовать материалы, имеющие функциональные группы с большим дипольным моментом. Такими материалами могут быть полимеры.

Хорошо известно, что боковые функциональные группы полимеров ориентируются преимущественно по нормали к поверхности раздела полимер-воздух [11]. Аналогичная ориентация должна происходить при формировании полимерной пленки на поверхности другой. В результате в приграничной области может возникнуть слой наноразмерной толщины, сформированный боковыми группами молекул полимера. В связи с этим представляется важным изучение электронных свойств границы раздела двух диэлектрических полимерных пленок.

Целью данной работы являлось создание интерфейса полимер – полимер и исследование его электрофизических свойств.

В качестве объекта исследования был использован полимер из класса полиариленфталидов – полидифениленфталид (ПДФ). Этот полимер относится к полиароматическим соединениям с несопряженной системой $\pi$-электронов в скелетной части макромолекулы. Электронные свойства полимеров характеризуются большой шириной запрещенной зоны $\sim 4.4$ эВ и энергией ионизации $\sim 6.2$ эВ, поэтому они являются

[1)]e-mail: gadiev.radikt@gmail.com

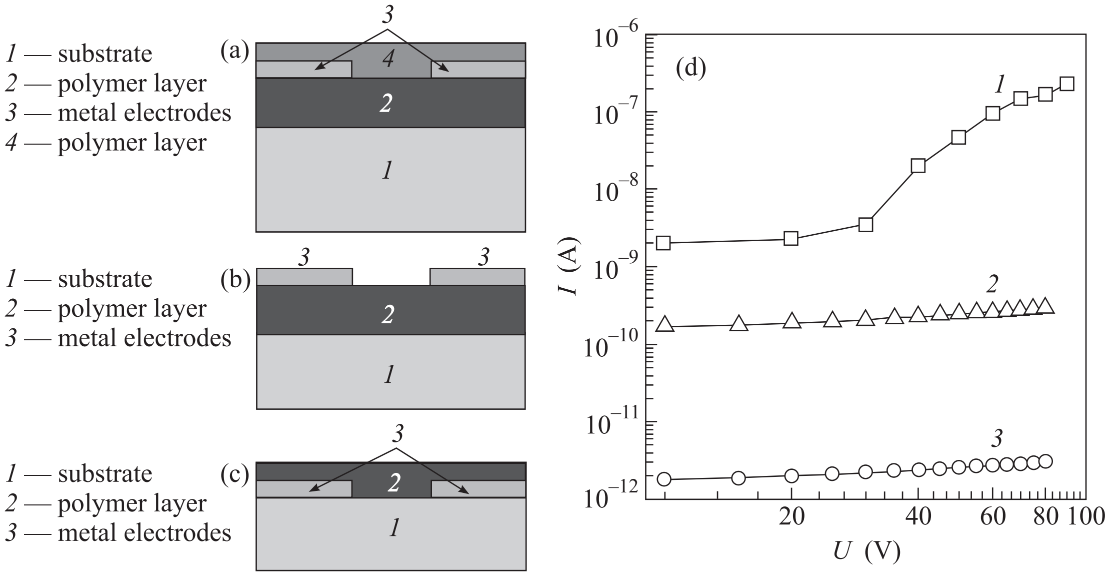


Рис.1. Структура экспериментального образца: (a) образец с двумя слоями полимера; (b) образец с одним слоем полимера, электроды на поверхности полимера; (c) образец с одним слоем полимера, электроды под полимерной пленкой; (d) ВАХ структур: кривая *1* – образец (a), кривая *2* – образец (b), кривая *3* – образец (c)

диэлектриками. Полидифениленфталид хорошо растворим в органических растворителях и обладает хорошими пленкообразующими свойствами [12].

Экспериментальные образцы представляли собой многослойную структуру, схематично представленную на рис.1a. Последовательность операций изготовления образца была следующая. Полимерная пленка формировалась на поверхности очищенной полированной стеклянной подложки методом центрифугирования из раствора ПДФ. Остатки растворителя удалялись из пленки путем последовательной сушки сначала на воздухе при комнатной температуре в течение 30 мин и 40 мин при температуре 150 °C. Затем через теневую маску методом вакуумного термодиффузионного напыления на поверхности полимерной пленки осаждались металлические электроды. Последним этапом было нанесение второго полимерного слоя с соблюдением всей последовательности технологических операций, описанных выше. Толщины каждого из слоев составляли около 300 нм.

Для контроля качества поверхности полимерных пленок, измерения толщины и визуализации области интерфейса полимерных пленок были использованы методики атомно-силовой микроскопии (АСМ). АСМ-исследования проводились на сканирующем мультимикроскопе СММ-2000Т. Толщина первого полимерного слоя для разных образцов была от 100 до 800 нм. Толщина второго слоя была в том же интервале величин. В работе использовали разные комбинации толщин. Толщину полимерных слоев задавали, изменяя концентрацию раствора полимера. Скорость вращения центрифуги во всех случаях была постоянной и равнялась 1500 об/мин. Толщина металлических электродов не превышала 50 нм. Можно определенно сказать, что влияния толщины полимерных слоев на результаты электрофизических измерений обнаружено не было.

Прежде чем рассматривать результаты электрофизических измерений, важно было выяснить, возникает ли реальная граница раздела между двумя полимерными пленками при последовательном поливе их из раствора друг на друга. Для этого были изготовлены несколько многослойных полимерных образцов. В качестве примера приведем результаты атомно-силового исследования границы раздела между двумя пленками полиариленфталида. В качестве контрольного образца была подготовлена двуслойная полимерная пленка на поверхности кремниевой пластины. Каждый из слоев изготавливался методом центрифугирования раствора полимера в циклогексаноне. Каждый слой после центрифугирования подвергался температурному отжигу при $T = 150$ °C в течение 1 ч. Для визуализации внутреннего строения полимерных слоев пленка подвергалась специальной предварительной процедуре. Эта процедура заключалась в использовании метода механического скола полимерной пленки. Ожидалось, что при этом поверхность скола будет формироваться по неоднородным или напряженным участкам полимера, к которым следует отнести границу между слоями полимерной

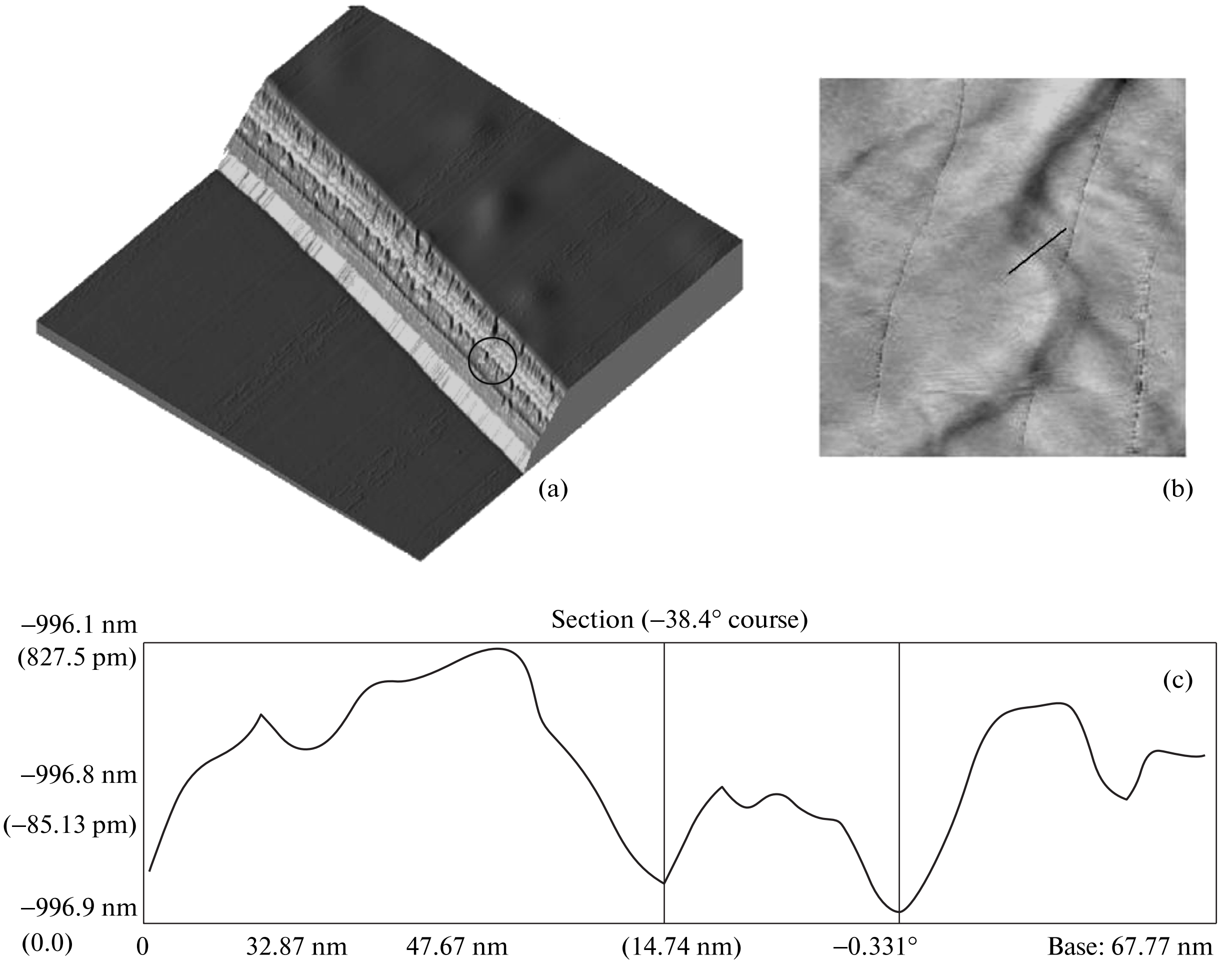


Рис.2. АСМ съемка границы раздела полимер-полимер: (a) трехмерное представление интерфейса; (b) съемка переходной области; (c) профиль переходной области

пленки. На рис.2 представлена серия изображений края полимерной пленки, полученного после разрыва слоев. В этом случае металлические электроды между полимерными слоями не осаждались. Анализ трехмерного представления АСМ-изображения поверхности разрыва пленки (рис.2a) позволяет выявить каждый полимерный слой. Важно то, что при этом четко различаются границы между слоями. Хотя можно было ожидать сильного влияния взаимного растворения слоев. Такой процесс действительно наблюдается, если использовать меньшую концентрацию раствора полимера или не использовать процедуру температурного отжига после нанесения первого полимерного слоя. Мы считаем, что наличие четкой границы между слоями объясняется тем, что каждый слой после центрифугирования подвергался температурному отжигу при $T = 150\,^{\circ}$C в течение 1 ч. Более детальные исследования позволили визуализировать переходную область от одного слоя к другому. Эта переходная область отличается по структуре от объема пленки и имеет конечную ширину (рис.2b). Профиль поверхности (рис.2c), позволил оценить толщину переходного слоя на границе раздела двух слоев $d \sim 12$ нм. Переходной слой также имеет нетривиальное строение. К одной из таких характерных особенностей следует отнести протяженный дефект, который на двумерном изображении часто виден как дисклинация, расположенная приблизительно посередине переходной области и направленная вдоль границы раздела. Возможно, это и есть область самого интерфейса. Мы не приводим геометрические размеры этой области, так как погрешность измерений в этом случае была достаточно велика.

В процессе изготовления образца проводился контроль удельного сопротивления двухзондовым методом. После изготовления электродов на поверхности первой пленки (рис.1b) удельное сопротивление составило $\rho \sim 10^7$ Ом·см (рис.1d, кривая *2*);

после нанесения второго полимерного слоя сопротивление уменьшалось до $\rho \sim 10^3$ Ом·см (рис.1d, кривая *1*).

Для уточнения возможного вклада переноса носителей заряда вдоль интерфейса полимер – подложка были дополнительно изготовлены образцы с электродами на поверхности стеклянной подложки (рис.1c). В этом случае удельное сопротивление составило $\rho \sim 10^8$ Ом·см (рис.1d, кривая *3*).

Анализ ВАХ, полученной при измерении транспорта носителей заряда вдоль границы полимер/полимер (рис.1d, кривая *1*) показал, что она хорошо аппроксимируется функцией вида $I = k \cdot U^n$. Подобные зависимости можно интерпретировать в рамках инжекционной модели. Этот вывод не противоречит результатам ранее проведенных исследований электронных транспортных свойств системы металл/полидифениленфталид/металл [13]. На ВАХ хорошо различаются два участка с разными показателями степени $n$: при малых напряжениях показатель равен единице, при больших напряжениях ВАХ сверхлинейная с показателем, близким к 2.

Напряжение, при котором происходит переход от линейного к сверхлинейному участку, соответствует ситуации, когда концентрация термически генерируемых равновесных свободных зарядов становится сравнимой с концентрацией инжектируемых зарядов [14]. Этот баланс концентраций позволяет оценить подвижность электронов – $\mu$:

$$\mu = \frac{JL^3}{\theta \varepsilon \varepsilon_0 U_1}. \tag{1}$$

Плотность тока $J$ оценивалась, исходя из значения тока и площади, через которую протекал ток, которая в свою очередь рассчитывалась, исходя из ширины электродов $d_1$ и толщины транспортного слоя $d_2$; $\theta$ определяется как отношение минимального и максимального значений токов участка ПЗЛ. Толщина транспортного слоя, согласно АСМ съемке, была принята равной 12 нм. $U_1$ – напряжение в точке перехода от линейного закона к квадратичному.

Подвижность носителей заряда, рассчитанная согласно формуле (1), составила $3.76 \cdot 10^{-2}$ см$^2$·В$^{-1}$·с$^{-1}$. Эта величина является чрезвычайно высокой для такого типа материалов и почти на пять порядков превышает объемную подвижность, измеренную времяпролетным методом, $\mu \sim 10^{-6}$ см$^2$·В$^{-1}$·с$^{-1}$ [15]. Полученное значение близко к максимальным величинам подвижностей носителей заряда в органических материалах, в частности для металлоорганических соединений таких как фталоцианины [13] ($\mu \sim 0.4 - 1$ см$^2$·В$^{-1}$·с$^{-1}$).

Кроме того, также была обнаружена возможность управления проводимостью вдоль границы раздела внешним электрическим полем по схеме полевого транзистора. ВАХ, полученные в этой экспериментальной конфигурации, позволили дополнительно оценить подвижность носителей заряда [16]. Расчет производился по формуле

$$I_d = \frac{Z}{L} \mu C_i (V_g - V_t) V_d, \tag{2}$$

где $I_d$ – ток между стоком и истоком, $Z$ и $L$ – ширина и длина проводящего канала, соответственно, $\mu$ – подвижность, $C_i$ – емкость диэлектрического слоя, $V_g$, $V_d$ и $V_t$ – напряжение на затворе, истоке и пороговое напряжение, соответственно. Подвижность, рассчитанная по формуле (2), составила $\mu \sim 4 \cdot 10^{-2}$ см$^2$·В$^{-1}$·с$^{-1}$, что очень хорошо согласуется со значением, полученным ранее. Для уточнения величины удельного сопротивления был использован четырехзондовый метод Ван Дер Пау, исключающий влияние потенциальных барьеров на контакте металл/полимер. В результате было получено значение удельного сопротивления границы раздела равное $\rho = 6.3$ Ом·м.

На рис.3 показаны температурные зависимости электропроводности, измеренные для двух разных

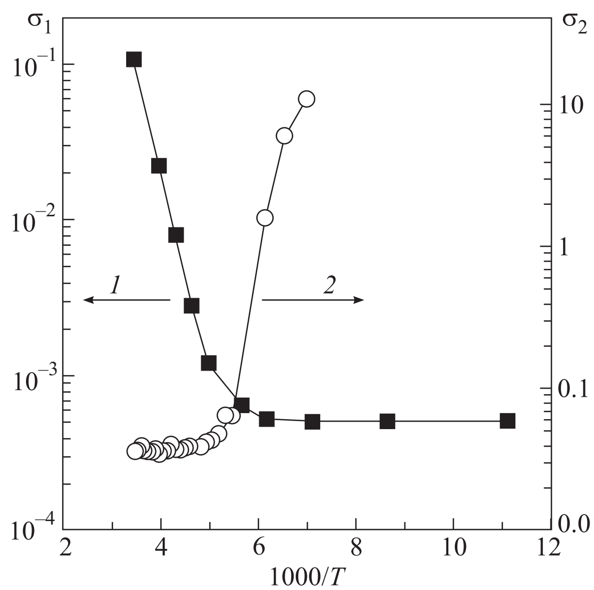


Рис.3. Зависимость удельной проводимости образца от температуры: кривая *1* соответствует проводимости, измеренной двузондовым методом (ось ординат слева); кривая *2* – измерение четырехзондовым методом (ось ординат справа)

экспериментальных конфигураций. Кривая *1* была измерена по двухзондовому методу. С увеличением температуры электропроводность возрастает. Такое поведение ВАХ можно объяснить инжекцией носителей заряда из металлических электродов в полимерную пленку. Этот вывод согласуется с приведенным выше анализом вольт-амперных характеристик. Это означает, что двухэлектродный метод не позволяет оценить истинную электропроводность вдоль интерфейса между двумя полимерными пленками. В связи с этим кривая *2* была получена при измерении проводимости четырехзондовым методом. Ход этой кривой существенно отличается от хода кривой *1*. Электропроводность с увеличением температуры уменьшается, что может свидетельствовать о ее металлическом типе. Необходимо отметить, что ранее подобную разницу в поведении температурной зависимости проводимости при измерениях по двух- и четырехэлектродному методу наблюдали при проведении исследований свойств квазидвумерного электронного газа, сформированного вдоль интерфейсов $LaAlO_3$-$SrTiO_3$ [2] и TTF-TCNQ [5].

Таким образом, в работе было показано, что интерфейс между двумя диэлектрическими полимерными пленками обладает аномально высокой проводимостью и подвижностью носителей заряда. Совокупность полученных в ходе исследования данных, таких как наличие четкой границы между полимерными пленками, металлический тип проводимости и наличие полевого эффекта дали основание предположить наличие квазидвумерного электронного газа на интерфейсе полимерных диэлектриков. Однако это утверждение требует проведения дополнительных исследований и, прежде всего, при низких температурах. Обращает на себя внимание тот факт, что при комнатной температуре были получены относительно более низкие значения параметров носителей заряда в сравнении с параметрами интерфейсов, изготовленных на основе неорганических диэлектриков [1–6]. По-видимому, это связано с большей дефектностью интерфейса полимер-полимер (рис.2), обусловленной несовершенством технологии, получения этой границы. Однако помимо очевидной необходимости совершенствовать технологию, ясны и преимущества использования полимерных органических интерфейсов для получения электронных материалов с уникальными электронными свойствами.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант #09-03-00616-а.

1. A. Ohtomo and H. Y. Hwang, Nature **427**, 423 (2004).
2. N. Reyren, S. Thiel, and A. D. Caviglia, Science **317**, 1196 (2007).
3. Z. Zhicheng and K. J. Paul, Europhysics Letters **84**, 27001 (2008).
4. A. D. Caviglia, S. Gariglio, N. Reyren et al., Nature **456**, 624 (2008).
5. C. Cen, S. Thiel et al., Nature Mat. **7**, 298 (2008).
6. J. R. Kirtley and J. Mannhart, Nature Mat. **7**, 520 (2008).
7. H. Alves, A. S. Molinari, H. Xie et al., Nature Mat. **7**, 574 (2008).
8. S. Z. Popovic et al., http://arxiv.org/pdf/0811.1624v3.
9. N. Nakagawa, H. Y. Hwang, and D. A. Muller, Nature Mat. **5**, 204 (2006).
10. S. A. Pauli and P. R. Willmott, J. Phys.: Condens. Matter **20**, 264012 (2008).
11. D. A. Fischer, G. E. Mitchell, A. T. Yeh et al., Appl. Surface Sci. **133**, 58 (1998).
12. А. Н. Лачинов, Н. В. Воробьева, УФН **176**, 1249 (2006).
13. A. A. Bunakov, A. N. Lachinov and R. B. Salikhov, Technical Physics J. **48**, 626 (2003).
14. M. A. Lampert and P. Mark, Academic Press, NY and London (1970).
15. A. R. Tameev, A. N. Lachinov, R. B. Salikhov et al., Russian J. of Physical Chemistry **79**, 12, 2025 (2005).
16. G. Horowitz, Advanced Materials, **10**, 365 (1998).