

ЭЛЕКТРОННОСТИМУЛИРОВАННЫЙ ПЕРЕХОД ДИЭЛЕКТРИК – МЕТАЛЛ В ЭЛЕКТРОАКТИВНЫХ ПОЛИМЕРАХ

В.М.Корнилов, А.Н.Лачинов

*Институт физики молекул и кристаллов
450000 Уфа, Россия*

Поступила в редакцию 9 февраля 1995 г.

Обнаружен переход в металлоподобное высокопроводящее состояние в пленках полимеров с невырожденным основным состоянием, инициированный воздействием на пленочный образец пучка электронов. Это явление обсуждается в рамках представлений о свойствах поляронного металла.

Аномально высокая проводимость тонких пленок некоторых полимеров с невырожденным основным состоянием представляет большой интерес [1-3]. Однако до сих пор отсутствует приемлемая модель этого явления. В ряде работ [4,5] высказывалось предположение, что высокопроводящее состояние (ВПС) становится возможным благодаря формированию в некоторых областях полимерного образца поляронной решетки. Однако для этого необходимо выполнение как минимум двух условий: 1) высокая концентрация носителей заряда, 2) соответствующая энергетическая структура, обеспечивающая эффективное притяжение между зарядами одного знака. Необходимость этих условий обусловлена тем, что энергия эффективного взаимодействия зарядов в полимерной системе может быть представлена в следующем виде:

$$U_{eff} = U_p - U^*, \quad (1)$$

где U_p – энергия кулоновского взаимодействия двух электронов на одном и том же поляроне, U^* – энергия непрямого взаимодействия между электронами, обусловленная обменом виртуальными фононами. В этом выражении возможны различные комбинации между входящими в него величинами. Наиболее интересен с нашей точки зрения случай, когда $U^* > U_p$. Согласно [6,7], в этом случае поляронная зона трехмерна и даже возможна сверхпроводимость. Влиять на соотношение между U^* и U_p можно, например, используя их зависимость от таких энергетических параметров материала, как величина запрещенной зоны.

Идея нашего эксперимента заключалась в следующем. Осуществить модификацию энергетической зонной структуры путем облучения полимерного материала пучком электронов, затем, варьируя плотность объемного заряда в полимере изменением дозы облучения в присутствии электрического поля, получить высокопроводящее состояние в полимерном образце и исследовать его свойства.

В качестве объекта исследования были выбраны полимеры класса полифталидилденариленов [8]. Полимеры этого класса характеризуются двумя энергетически устойчивыми состояниями – основным и возбужденным [9]. Основное состояние – нейтральное, возбужденное состояние – заряженное. Как показали численные расчеты [10], в скелетной цепи молекулы локализуются положительные заряды, а отрицательные – на боковых фрагментах. Следствием такого

перераспределения зарядов является уменьшение ширины запрещенной зоны до 1,5эВ.

Экспериментальная установка была собрана на базе растрового электронного микроскопа РЭМ-200. Для исследований использовался импульсный электронный пучок с плотностью тока от 0,1мкА/см² до 10мкА/см² при ускоряющем напряжении 10кВ длительностью от 0,05 до 12,5с. Мощность дозы облучения изменялась от 10⁻⁶град/с до 10⁻¹⁰град/с. Экспериментальный образец представлял собой пленочную многослойную структуру типа "сэндвич" – металл-полимер-металл. Напыленный с освещаемой стороны, электрод из Сг изготавливался полупрозрачным для пучка электронов. Коэффициент пропускания, оцененный по полуэмпирическому соотношению [11], составил 0,62.

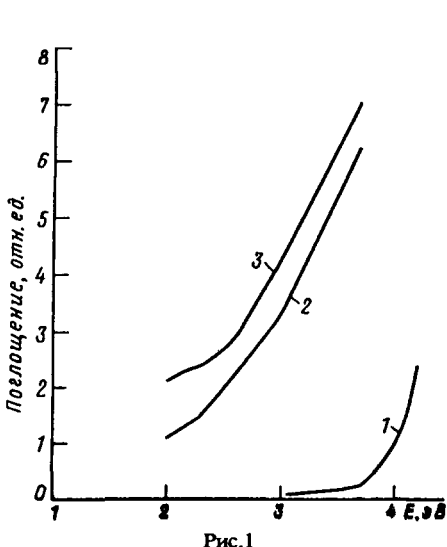


Рис.1

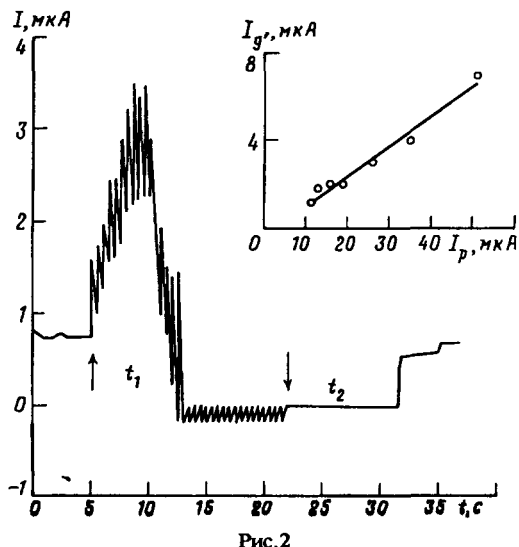


Рис.2

Рис.1. Спектр поглощения образца в зависимости от времени облучения: 1 – необлученный образец, 2 – время облучения 30 мин, 3 – время облучения 60 мин

Рис.2 Влияние облучения электронным пучком на электропроводность полимерного образца, предварительно переключенного в ВПС. Стрелками показаны моменты включения и отключения электронного пучка. На вставке: зависимость тока ЭВП I_g от тока первичного пучка I_p

На рис.1 представлены оптические спектры полимерного образца в области края фундаментального поглощения в зависимости от длительности облучения электронным пучком. С увеличением времени облучения край поглощения смещается в область ближнего ИК и меняет свою форму, приближаясь к урбаховскому виду. Максимальное смещение, зарегистрированное в наших экспериментах, составило около 3эВ. Новое положение края после облучения соответствовало 1,8эВ, что неплохо согласуется с результатами расчетов работы [9], предсказавшими появление особенности в этой части оптического спектра при возникновении зарядового состояния в макромолекуле.

На рис.2 показано влияние облучения электронами на электропроводность полимерного образца. При малых дозах облучения ток электроновозбужден-

ной проводимости (ЭВП) I_g пропорционален току первичного пучка I_p . Этот ток, в основном, обусловлен внутренними вторичными электронами. Анализ результатов измерений вольт-амперных характеристик и кривых затухания тока в нестационарном режиме при отключении тока пучка электронов свидетельствует о наличии механизма переноса заряда, контролируемого ловушками. При режимах облучения, соответствующих выполнению условия, представленного на вставке рис.2, ЭВП моностабильна, то есть при отключении электронного пучка восстанавливается исходная темновая проводимость $\sim 10^{-14} (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$.

Исследование зависимости концентрации ЭПР центров от дозы облучения показало наличие ЭПР сигнала синглетного типа, интенсивность которого растет пропорционально дозе.

При дозах облучения $\sim 10^{-1} - 10^{-2}$ град/с в полимерном образце возникает высокая проводимость $\sim 10^0 - 10^{-2} (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$, которая сохраняется и при отключении электронного пучка. Наблюдается "переключение" в электропроводящее состояние с "памятью". Этому состоянию соответствует максимальное смещение края поглощения (рис.1) и линейная омическая вольт-амперная характеристика.

По-видимому, высокая темновая проводимость может быть обусловлена такой трансформацией электронной подсистемы, при которой происходит, с одной стороны, уменьшение ширины запрещенной зоны, с другой, - формирование поляронных состояний за счет взаимодействия нескомпенсированных носителей заряда с фононами. При достаточно высокой концентрации поляроны могут образовать наполовину заполненную подзону.

При изменении дозы облучения была обнаружена зарядовая неустойчивость высокопроводящего состояния, представленная на рис.2. Она приводит к модуляции тока и ВПС: "выключению" ВПС при попадании электронного пучка на образец и "включению" исходного ВПС при отключении пучка. Выключение происходит с временной задержкой t_1 , равной нескольким секундам. Уменьшение проводимости составляет 3-4 порядка и сохраняется во время действия пучка. При отключении пучка происходит восстановление ВПС с временной задержкой t_2 , также равной нескольким секундам. Это явление хорошо воспроизводилось на большом количестве образцов, и среднее количество переключений на одном образце составляло $\sim 10^3$ раз.

Методами измерения затухания тока после отключения электронного пучка было установлено, что при облучении полимера электронами в образце возникают ловушечные состояния с временами жизни 2,9с; 3,4с; 6,2с. Эти времена хорошо коррелируют с временами t_1 и t_2 задержек выключения и включения проводимости, представленных на рис.2.

Нами предлагается следующее объяснение обнаруженного явления. Допустим, что в результате облучения в запрещенной зоне образца сформирована поляронная подзона. Подзона должна быть по определению очень узка для обеспечения эффективного взаимодействия между электронами. Можно предположить, что, как и во всяком полимере, подвижность носителей мала, тем более что дефектность образца в результате облучения очень высока. Кроме того, запрещенная зона содержит ловушечные состояния, термализация которых дает свой вклад в проводимость. Таким вкладом можно объяснить ростгибающей на рис.2.

Указанные выше особенности создают предпосылки для увеличения концентрации свободных носителей в подзоне и для изменения положения ква-

зиуровня Ферми. Смещением последнего к краю подзоны можно объяснить насыщение тока на рис.2. Заполнение подзоны приводит к срыву проводимости. Это квазиравновесное состояние поддерживается за счет термолиза ловушек, непрерывно заполняемых носителями заряда из электронного пучка. Время задержки выключения ВПС соответствует времени жизни одной из групп ловушек. Включение ВПС происходит с задержкой, равной времени жизни ловушек после захвата ими носителей из подзоны.

По-видимому, возможны и другие объяснения, например формирование запирающего слоя типа $p-n$ -перехода. Однако попытка обнаружить влияние полярности приложенного к образцу напряжения показала несущественное его влияние на этот эффект.

Таким образом, показано, что при инъекции в полимер заряда с помощью электронного пучка можно реализовать условия возникновения ВПС с электрофизическими свойствами, подобными обнаруженным ранее при возбуждении ВПС одноосным давлением [12], электрическим полем [13], температурой [14].

В заключение авторы выражают благодарность М.Г.Золотухину за подготовку высококачественных образцов полимера.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований грант 94-02-06469-а.

-
1. А.Н.Лачинов, А.Ю.Жеребов, В.М.Корнилов, Письма в ЖЭТФ **52**, 742 (1990).
 2. Н.С.Ениколопан, Л.Н.Григоров, С.Г.Смирнова, Письма в ЖЭТФ **49**, 326 (1989).
 3. В.М.Архангородский, А.Н.Ионов, В.М.Тучкевич и др., Письма в ЖЭТФ **51**, 56 (1990).
 4. A.N.Lachinov and A.Yu.Zherebov, Synth. Metals **59**, 377 (1993).
 5. A.Yu.Zherebov and A.N.Lachinov, Synth. Metals **46**, 181 (1992).
 6. S.Kivelson and A.J.Heeger, Phys. Rev. Lett. **55**, 308 (1985).
 7. S.Stafstrom, J.L.Bredas, A.J.Epstein et al., Phys. Rev. Lett. **59**, 1464 (1987).
 8. M.G.Zolotukhin, A.A.Panasenko, V.S.Sultanova et al., Macromol. Chem. **186** 1747 (1985).
 9. C.R.Wu, A.Lachinov, N.Johansson et al., Synth. Metals **67**, 125 (1994).
 10. N.Johansson, A.Lachinov, S.Stafstrom et al., Synth. Metals **67**, 319 (1994).
 11. L.M.Beckley, T.J.Lewis, and D.M.Taylor, J. Phys. D: Appl. Phys. **9**, 1355 (1976).
 12. A.Yu.Zherebov and A.N.Lachinov, Synth. Metals **44**, 99 (1991).
 13. А.Н.Лачинов, А.Ю.Жеребов, В.М.Корнилов, ЖЭТФ **102**, 187 (1992).
 14. A.N.Lachinov and A.Yu.Zherebov, Synth. Metals **59**, 377 (1993).