

МЕТАЛЛОПОДОБНОЕ СОСТОЯНИЕ В ПОЛИМЕРНОЙ ПЛЕНКЕ, ИНДУЦИРОВАННОЕ ИЗМЕНЕНИЕМ ГРАНИЧНЫХ УСЛОВИЙ НА ЕЕ ПОВЕРХНОСТИ

В.М.Корнилов, А.Н.Лачинов

*Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН
450065 Уфа, Россия*

Поступила в редакцию 5 апреля 1995 г.

В экспериментальной структуре типа "сэндвич" металл-полимер-металл осуществлен фазовый переход типа диэлектрик-металл при изменении граничных условий на поверхности раздела фаз металл-полимер. Изменение граничных условий производилось за счет изменения работы выхода металла электрода при температуре плавления последнего.

С конца 80-х годов появились сообщения разных авторов о наблюдении явления аномально высокой проводимости в некоторых электроактивных полимерах [1-5]. Генерация этого состояния производилась различными физическими методами [6-8], которые позволили предположить зависимость данного явления от концентрации неравновесного объемного заряда в полимере. В настоящей работе демонстрируется возможность создания высокопроводящего состояния (ВПС) в недопированных полимерах путем изменения граничных условий на поверхности раздела фаз полимер-металл.

Идея экспериментов заключалась в следующем. Известно, что на границе раздела металл-полимер в результате выравнивания уровней Ферми возникает изгиб зон. Потенциальная энергия $V_b(z_0)$ носителей на расстоянии z от границы раздела определяет величину изгиба зон [9]:

$$V_b(z) = \begin{cases} V_0 - 2\pi e^2 N(z - z_0)^2 / \epsilon & \text{при } 0 < z < z_0, \\ V_0 & \text{при } z > z_0, \end{cases}$$

где z_0 - глубина распространения поверхностного заряда N в объем полимера. По различным оценкам величина z_0 отличается на порядок в зависимости от вида полимера и способа оценки [10,11]. Мы за основу выберем среднюю величину $z_0 \sim 3$ мкм [11]. Обращает на себя внимание тот факт, что эта величина сопоставима с толщинами пленок, на которых наблюдалось явление переключения в высокопроводящее состояние [3-8]. Используя выражение для $V_b(z_0)$, можно определить плотность приповерхностного заряда $N = \epsilon W_0 / 2\pi(ez_0)^2$, где

$W_0 = \varphi_p - \varphi_m$, φ_p и φ_m - работы выхода полимера и металла, соответственно. Таким образом, изменить N можно путем изменения соотношения работ выхода полимера и металла. Известно [12], что некоторые металлы наиболее резко меняют φ_m при плавлении, как, например, индий. Поэтому, если в качестве одного из электродов использовать этот металл, то при температуре плавления на границе раздела полимер-металл может произойти резкое изменение приповерхностного заряда, что, как ожидалось, по аналогии с термостимулированным переключением [13], приведет к возникновению высокопроводящего состояния в полимерном образце.

В качестве объекта исследований были использованы пленки поли(фталидилендифенилилен)а (ПФБ) [14] толщиной от 1 мкм до 10 мкм. Экспериментальный образец представлял собой структуру типа "сэндвич" металл-полимер-металл, в которой в качестве одного из металлических электродов использовались легкоплавкие металлы и сплавы, например, индий, галлий сплав Вуда.

На рис.1 представлена зависимость тока, протекающего через полимерную пленку, от температуры. При температурах плавления указанных выше металлов каждый из образцов переходил из диэлектрического состояния с проводимостью $\sim 10^{-14}(\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$ в высокопроводящее состояние с проводимостью $\sim 10^{-1} - 10^{-3}(\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$. Количество циклов таких переключений по температуре зарегистрировано более 10^3 .

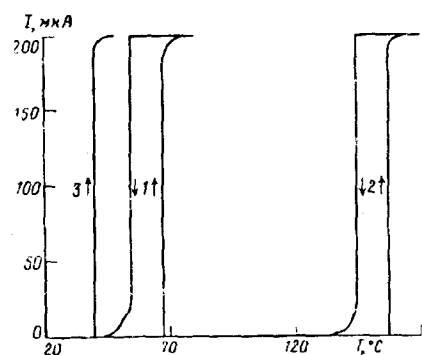


Рис.1. Зависимости тока протекающего через систему металл-полимер-металл от температуры при использовании в качестве верхнего электрода разных металлов: 1 - сплав Вуда; 2 - индий; 3 - галлий. Стрелками указаны направления изменения тока при нагреве и охлаждении образца

Рассмотрим особенности изменения проводимости полимерной пленки при повышении температуры в случае использования сплава Вуда. При комнатной температуре полимерный образец имеет удельную проводимость $\sim 10^{-14}(\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$. При повышении температуры измерительной ячейки до температуры 40 - 45°C в измерительной цепи возникают флуктуации тока (рис.2). Сопротивление образца уменьшается при этом до 1-10 МОм. Область токовых флуктуаций существует при повышении температуры измерительной ячейки вплоть до температуры плавления верхнего электрода. Вольт-амперная характеристика в этом случае нелинейная и имеет вид, характерный для процессов переноса заряда, ограниченным объемным зарядом.

При достижении температуры плавления верхнего электрода (сплав Вуда, 68°C) в измерительной цепи регистрируется резкое увеличение тока. Величина сопротивления экспериментальной ячейки составляет при этом 0,1 ÷ 5 Ом. Вольт-амперная характеристика образца в данном случае линейная. При дальнейшем повышении температуры измерительной ячейки наблюдается незначи-

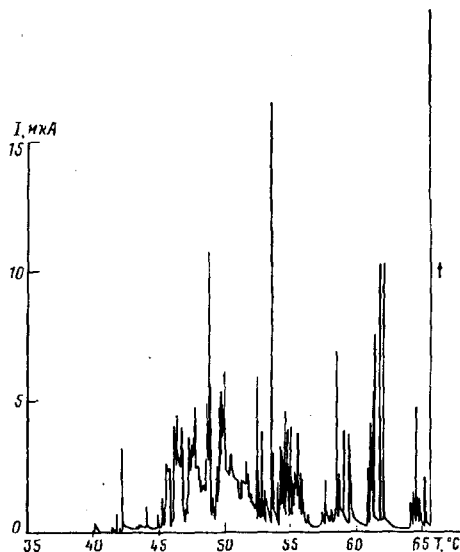


Рис.2. Флуктуации тока при температуре образца ниже температуры плавления верхнего электрода. Стрелками показан переход образца в ВПС. Верхний электрод изготовлен из сплава Вуда

тельное повышение сопротивления образца. Аналогичная картина наблюдалась при использовании в качестве верхнего электрода индия и галлия (рис.1, кривые 2 и 3, соответственно).

При понижении температуры измерительной ячейки процесс изменения проводимости полимера происходит в обратном порядке. При достижении температуры кристаллизации верхнего электрода регистрируется скачкообразное уменьшение тока в измерительной цепи, показанное стрелками на рис.1. Наблюдаемый гистерезис объясняется, по-видимому, инерционностью измерительной ячейки. При дальнейшем понижении температуры вновь наблюдается область токовых флуктуаций при сопротивлении образца 1–10 МОм, а при комнатной температуре образец возвращается в исходное диэлектрическое состояние.

Можно предложить несколько тривиальных объяснений обнаруженного явления, например: 1) прямой контакт между электродами из-за существования сквозных отверстий или других неоднородностей; 2) электрический пробой в местах локальной неоднородности электрического поля; 3) диффузия жидкого металла сквозь полимерную пленку. Для проверки этих предположений были проведены следующие эксперименты.

1. Исследовалось влияние толщины полимерных пленок на характеристики этого явления, причем использовались пленочные образцы, однослойные и многослойные, полученные путем многократного наращивания толщины пленки из раствора полимера. Эффект наблюдался вплоть до толщины пленок в 10 мкм, что на порядок превышает критические толщины пленок при генерации ВПС такими воздействиями, как одноосное давление или электрическое поле [8].

Использование в качестве верхнего электрода жидкого при комнатной температуре металла (ртуть) показало, что переключения образца в проводящее состояние не происходит. Следует отметить также, что использованные в экспериментах металлы (сплав Вуда, индий, галлий, ртуть) не смачивали полимерную пленку.

2. Влияние электрического поля. Было установлено, что эффект переключения наблюдается вне зависимости от материала электродов и полярности приложенного напряжения; при напряженностях поля $\sim 10^2$ В/см и разности потенциалов менее 10 мВ. Даже в поле контактной разности потенциалов при отсутствии источника внешнего напряжения наблюдаются флуктуации тока, подобные представленным на рис.2.

3. Металлические мостики в полимерной матрице. При анализе этого предположения была обнаружена зависимость эффекта переключения от величины протекающего тока. Так как условия эксперимента благоприятны для проведения диффузии, то увеличение тока должно способствовать образованию металлических мостиков. В нашем случае наблюдается обратный эффект. При увеличении протекающего тока путем изменения параметров регистрирующей электрической цепи эффект переключения становится неустойчивым, а при отсутствии ограничивающего балластного сопротивления эффект вообще не наблюдается.

Предположения о дефектах, пробое и металлических мостиках были проверены во время прямых наблюдений полимерных пленок в просвечивающем электронном микроскопе. При этом установлено, что полимерная пленка прочная и однородная. После многократного переключения пленки в проводящее состояние и обратно сквозных отверстий и следов пробоя не обнаружено.

Таким образом, показано, что генерация поверхностного заряда за счет изменения граничных условий на поверхности раздела полимер-металл может приводить к фазовому переходу типа диэлектрик-металл в полимерном образце. Причиной перехода может служить энергетическая неустойчивость электронной подсистемы полимера. В работе [15] было обнаружено, что молекулярная организация полимерной макромолекулы ПФБ позволяет реализовать два энергетически устойчивых состояния: нейтральное и заряженное, разделенные относительно небольшим потенциальным барьером. В частности, переход в заряженное состояние может быть облегчен при взаимодействии молекулы с нескомпенсированным объемным зарядом. Эффект влияния объемного заряда на электронные фазовые переходы в электроактивных полимерах ранее наблюдался в экспериментах по термостимулированному переключению в тонких пленках [7]. По-видимому, важно, чтобы концентрация взаимодействующих центров была достаточной для обеспечения перекрытия соответствующих волновых функций и формирования металлоподобной подзоны, осуществляющей когерентный перенос заряда.

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

1. Н.С.Ениколопан, Л.Н.Григоров, С.Г.Смирнова, Письма в ЖЭТФ **49**, 326 (1989).
2. В.М.Архангородский, Е.П.Гук, А.М.Ельяшевич, А.Н.Ионов, ДАН СССР **309**, 634 (1989).
3. А.Н.Лачинов, А.Ю.Жеребов, В.М.Корнилов, Письма в ЖЭТФ **52**, 742 (1990).
4. A.N.Lachinov, A.Yu.Zherebov, and V.M.Kornilov, Synth. Met. **44**, 111 (1991).
5. A.N.Lachinov, and A.Yu.Zherebov, Synth. Met. **44**, 99 (1991).
6. A.Yu.Zherebov, and A.N.Lachinov, Synth. Met. **46**, 181 (1992).
7. A.N.Lachinov, A.Yu.Zherebov, and M.G.Zolotukhin, Synth. Met **59**, 377 (1993).
8. А.Н.Лачинов, А.Ю.Жеребов, В.М.Корнилов, ЖЭТФ **102**, 187 (1992).
9. Ф.Бехштедт, Р.Эндлайн, *Поверхности и границы раздела полупроводников*, М.: Мир, 1990.
10. С.А.Ненахов, Г.И.Щербина, А.Е.Чалых, В.М.Муллер, Поверхность **3**, 77 (1994).
11. А.Г.Липсон, Е.В.Кузнецова, Д.М.Саков, Ю.П.Топоров, Поверхность **12**, 74 (1992).

12. Б.Б.Лычаков, Ч.В.Джонсон, Г.К.Архестов, ДАН РФ **326**, 121 (1992).
13. A.N.Lachinov, and A.Yu.Zherebov, Synth. Met. **55/1**, 530 (1993).
14. А.Н.Лачинов, М.Г.Золотухин, А.Ю.Жеребов, Письма в ЖЭТФ **44**, 272 (1986).
15. N.Johansson, A.Lachinov, S.Stafstrom, and W.S.Salaneck, Synth. Met. **67**, 319 (1994).

Письма в ЖЭТФ, том 61, вып.11, стр.906 - 910

© 1995г. 10 июня

ДЕФОРМАЦИОННО СТИМУЛИРОВАННЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В МОНОКРИСТАЛЛАХ КРЕМНИЯ

И.М.Шмытько, А.Н.Изотов, Э.А.Штейнман, Н.С.Афоникова

Институт физики твердого тела РАН

142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 5 апреля 1995 г.

Экспериментально обнаружено образование политипных модификаций в бездислокационных монокристаллах кремния в процессе ориентированной пластической деформации. Показано, что структура образующихся фаз зависит от скорости деформирования.

Особое место среди десяти известных для кремния фаз [1] занимает гексагональная форма, получившая название лонсдейлита¹⁾. Первые сообщения о существовании лонсдейлита в кремнии были опубликованы в 1963 г. в работе Венторфа и Каспера [5]. Они обнаружили образование гексагональной формы после длительного отжига при температурах 200–600°С поликристаллических блоков кремния, обработанных высоким давлением. Методом Дебая–Шеррера была идентифицирована простая решетка вюрцита с параметрами $a = 0,38$ нм, $c = 0,628$ нм.

Позднее в 1972 г. Еременко и Никитенко сообщили об образовании прослоек гексагональной фазы в кубической матрице после укола индентором монокристаллов кремния при температурах образца 400–700°С. Электронномикроскопическими исследованиями они установили ориентационную связь между областями кубической и гексагональной фаз, а именно: $(011)_{cub} \parallel (12\bar{1}0)_{hex}$, $[011]_{cub} \parallel [0001]_{hex}$, и определили параметры ячейки, равные $a = 0,386$ нм, $c = 0,631$ нм.

Образование гексагональной фазы после укола индентором подтвердили впоследствии Тан с соавторами [7] и Пироуз с соавторами [8]. Особенностью экспериментов Еременко–Тана–Пироуза было использование индентирования при повышенных температурах ($> 400^\circ\text{C}$), при которых монокристаллы кремния пластически деформируются. Левитан с соавторами [1] показали, что фаза, аналогичная обнаруженной Еременко–Таном–Пироузом, образуется при

¹⁾ Впервые структура лонсдейлита была обнаружена в работах по получению синтетических алмазов путем ударного сжатия графита [2-4]. Рентгеновские эксперименты показали, что лонсдейлит так же соотносится с кубической алмазной решеткой, как вюрцит со структурой цинковой обманки.