

# Локальное распределение высокопроводящих областей в тонких пленках полиамидина

А. Н. Ионов, М. Н. Николаева<sup>+</sup>, Р. Рентц<sup>\*1)</sup>

*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия*

*+ Институт высокомолекулярных соединений РАН, 199004 Санкт-Петербург, Россия*

*\* Institut für Experimentalphysik, Freie Universität Berlin, 14195 Berlin, Germany*

Поступила в редакцию 12 апреля 2007 г.

После переработки 10 мая 2007 г.

**В тонких пленках полиамидина методом атомно-силовой микроскопии обнаружены проводящие точки с омической проводимостью. Обнаружена корреляция между распределением высокопроводящих точек и неровностью рельефа полимерной пленки. Показано, что плотность проводящих каналов внутри полимера зависит от материала подложки.**

PACS: 68.37.Ps, 73.63.–b, 74.45.+c, 81.07.Bc

Как известно, в недопированных, несопряженных полимерных пленках (ПП) возникает металлическая проводимость, если их поместить в сэндвич-структуры металл – ПП – металл (М-ПП-М) [1-3]. Толщина полимерной пленки, при которой наблюдается этот эффект, может достигать 2 мк в отсутствии внешнего электрического поля [4] и более 10 мк, если прикладывать допробивное электрическое поле [3]. Как было показано экспериментально, проводимость осуществляется по отдельно расположенным проводящим каналам плотностью  $10^5$ – $10^8$  см $^{-2}$  с минимальной площадью сечения порядка 10 $^{-10}$  см $^2$  [5]. В сэндвич-структурах сверхпроводник – ПП – сверхпроводник (С-ПП-С) наблюдается сверхпроводящий ток при толщине ПП до 10 мк [3, 6–8]. При температуре меньшей критической ( $T_c$ ), соответствующей переходу металлических контактов в сверхпроводящее состояние, вольт-амперная характеристика у С-ПП-С структур имеет характерный джозефсоновский вид с отсутствием гистерезиса при сканировании напряжения в прямом и обратном направлениях. При этом наблюдаемая линейная зависимость критического тока ( $I_c$ ), ( $I_c$  – величина тока перехода сверхпроводник – нормальный металл) прямо пропорциональна величине  $(1 - T/T_c)$  в интервале  $1.7\text{ K} < T < T_c$  [7, 8]. Такое поведение  $I_c$  от температуры, не характерное для наведенной сверхпроводимости в полимерных каналах из-за эффекта близости к сверхпроводящим электродам, соответствует точечному контакту между двумя сверхпроводниками. Это в отсутствие непосредственного контакта между сверх-

проводящими электродами указывает на бездиссилативный транспорт носителей заряда в полимере.

В настоящей работе приводятся результаты исследования проводимости полиамидина методами атомно-силовой микроскопии (ACM) при комнатной температуре. Выбор полиамидина был обусловлен тем, что он обладает пластическими свойствами близкими к атактическому полипропилену, на котором ранее был обнаружен эффект металлической проводимости [2, 3].

Полиамидин, химическая формула представлена на рис.1, был синтезирован по методике, описанной

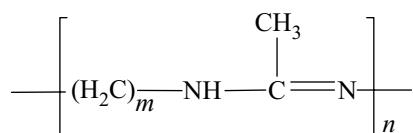


Рис.1. Химическое строение полиамидина

в [9]. Измерения времен спин-спиновой релаксации и исследование полимера методом рентгеновского рассеяния показали, что в нашем случае полиамидин находился в аморфном состоянии, когда макромолекулы не имеют определенного ориентационного направления до температуры начала деструктивных процессов ( $\sim 150^\circ\text{C}$ ).

Раствор полиамидина в чистом спирте (5%-го по массе) наносился на металлические электроды методом полива. В качестве металлических подложек мы использовали полированные пластиинки из Au, Pt, Ir, Sn, In, Nb, *p*-Ge с металлической проводимостью, а также металлические пленки Au и Pt, напы-

<sup>1)</sup> R. Rentzsch.

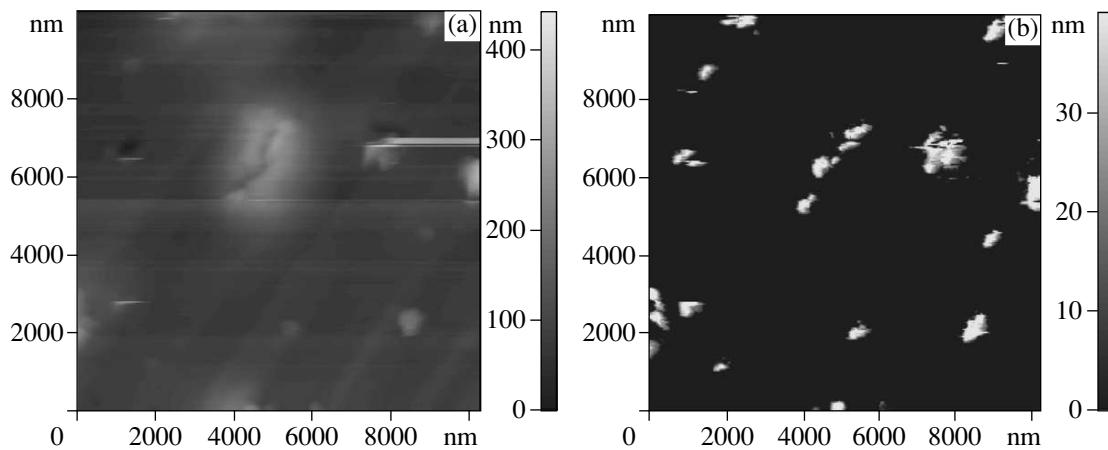


Рис.2. Сопоставление АСМ-топографии поверхности пленки полиамидина толщиной 1 мк, находящейся на золотой подложке (а), с топографией тока того же участка поверхности при напряжении на зонде 0.01 В (б)

ленные в вакууме на стеклянные подложки. После удаления растворителя при температуре 90–100 °C в течение 30–60 мин были получены пленки полиамидина толщиной 0.8–1.8 мкм. С помощью атомно-силового микроскопа (Solver P47, NTMDT), позволяющего также измерять ток растекания, были одновременно исследованы топографии поверхности и тока. Площадь контакта между зондом и полимером была ~ 100 нм<sup>2</sup>. Были также исследованы вольт – амперные характеристики (ВАХ) в различных точках поверхности полимера.

На рис.2 показаны топография поверхности (а) полиамидина, а также распределение на ней тока (б). Здесь светлыми тонами отмечены выступы на поверхности и наибольшие по величине токи, соответственно. Как видно из рисунка, имеется корреляция между топографией поверхности и распределением тока, а именно: наибольшие по величине токи наблюдаются в точках, выступающих над поверхностью. Это может свидетельствовать о возможной структурной пререстройке полимера в местах, обеспечивающих высокую проводимость. При этом ВАХ в точках с высокой проводимостью подчиняется омическому закону (рис.3). При использованной геометрии зонда атомно-силового микроскопа величина сопротивления  $R \sim 5 \cdot 10^6$  Ом. Если измерения делать с помощью электродов, у которых площадь контакта с полимером больше, то сопротивление полиамидина уменьшается пропорционально увеличению площади контакта. Так, например, при площади контакта ~ 400 мкм<sup>2</sup> сопротивление было ~ 1 Ом.

В темных областях рис.2б, соответствующих низкой проводимости, полимер обладает эффектом обратимого переключения в высокопроводящее состо-

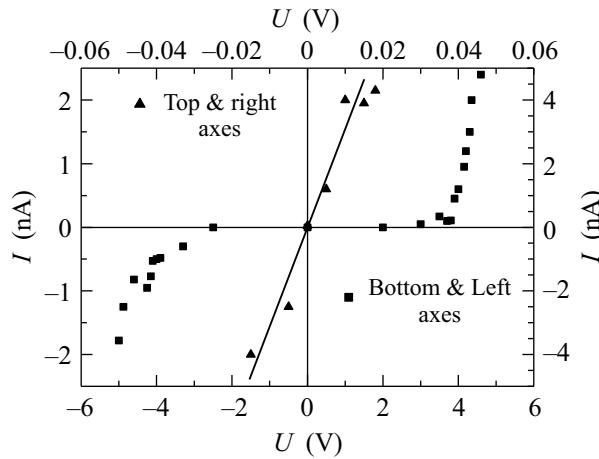


Рис.3. Типичные кривые ВАХ для высокоомных участков полимерной пленки (на рисунке нижняя и левая оси) и низкоомных участков (верхняя и правая оси) в случае Au, Sn и Nb электродов

жение при достижении некоторой критической величины напряжения, которая в нашем случае меньше пробивного электрического поля, равного  $10^6$  В/см (рис.3). При переключении в проводящее состояние полимер обладает сопротивлением, примерно равным  $2 \cdot 10^9$  Ом. Как показал эксперимент, для одной и той же толщины полимерной пленки плотность проводящих точек на поверхности полимера, а также абсолютные значения в них тока зависят от вида металлической подложки. Максимальная плотность проводящих точек с максимальными значениями тока наблюдалась в том случае, когда полиамидин был нанесен на подложки из Cu(4.4 эВ), Au(4.3 эВ), Fe(4.31 эВ)

и Sn(4.38 эВ)<sup>2)</sup>. Наименьшая плотность проводящих точек с наименьшими значениями тока наблюдалась, когда полиамидин был нанесен на Nb(3.99 эВ). Не наблюдались проводящие точки в полиамидине методом ACM, когда он был нанесен на подложки из Ir(4.7 эВ), Pt(5.32 эВ), p-Ge и In(3.8 эВ) при напряженности электрического поля до  $10^5$  В/см.

Поведение проводимости полиамидина в зависимости от типа контактирующего с ним металла согласуется с экспериментами по электризации многих типов полимеров [10, 11], а также органических молекул [12] при их контакте с различными металлами. Было показано, что электризация полимеров происходит за счет локализованных энергетических состояний в интервале энергий близких к уровню Ферми большинства металлов, находящихся внутри запрещенной зоны полимерного диэлектрика. Электризация полимера носит селективный характер, когда одни металлы инжектируют больше заряда по сравнению с другими. Это объясняется разной работой выхода электрона из металла и видом распределения плотности состояний от энергии в запрещенной зоне полимера.

В [11, 13] было показано, что заряд отрицательного или положительного знаков может накапливаться в полимере после последовательных контактов с различными металлами, проникая в его толщу до нескольких микрон в отсутствие приложенного электрического поля, что может быть обусловлено слабым транспортом заряда в полимере за счет одновременных действий ионного и электронного механизмов. Для проверки влияния эффекта электризации на проводимость был поставлен следующий эксперимент. В те области полимерной пленки, где отсутствует омическая проводимость, подавалось сканирующее напряжение с частотой 1 Гц положительной полярности и величиной 300 мВ. Результаты эксперимента показаны на рис.4. Как видно из рисунка, переключение из диэлектрического в высокопроводящее состояние происходит с задержкой по времени, а именно только после большого числа циклов подачи напряжения на полимерную пленку. При этом с последующим циклом наблюдается непрерывное возрастание тока. Такое поведение можно объяснить накоплением заряда в полимерной пленке до некоторой критической величины, необходимой для переключения пленки из диэлектрического в проводящее состояние.

В заключение выражаем благодарность М.С. Дунаевскому за помощь в эксперименте, а

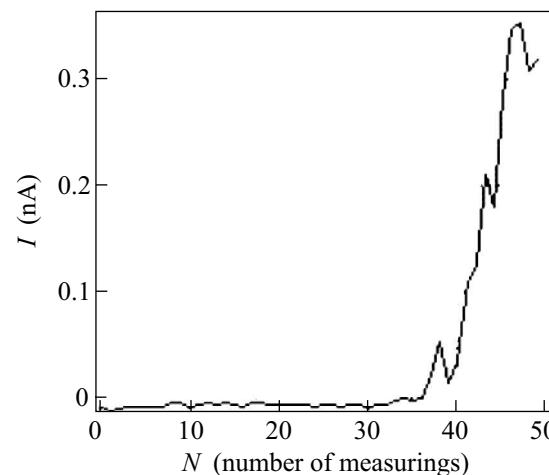


Рис.4. Зависимость силы тока от числа измерений ВАХ с помощью ACM. Напряжение  $U = 0\text{--}300$  мВ, интервал между измерениями 1 с

также И. Шлимаку за полезное обсуждение результатов работы. Работа была выполнена при частичной поддержке программой “Низкоразмерные квантовые структуры”, Россия и Физическим отделением Freie Universität, Берлин, Германия.

1. Н. С. Ениколопян, С. Г. Груздева, Н. М. Галашина, и др. Докл. АН СССР, **283**, 1404 (1985).
2. Н. С. Ениколопян, Л. Н. Григоров, С. Г. Смирнова, Письма в ЖЭТФ **49**, 371 (1989).
3. В. М. Архангородский, А. Н. Ионов, В. М. Тучкович, И. С. Шлимак, Письма в ЖЭТФ **51**, 56 (1990).
4. В. А. Закревский, А. Н. Ионов, А. Н. Лачинов, Письма в ЖТФ **24**, 89 (1998).
5. О. А. Скалдин, А. Ю. Жеребов, В. В. Делев и др., Письма в ЖЭТФ **51**, 141 (1990).
6. А. Н. Ионов, В. А. Закревский, И. М. Лазебник, Письма в ЖТФ **25**, 36 (1999).
7. А. Н. Ионов, А. Н. Лачинов, Р. Ренч, Письма ЖТФ **28**, 69 (2002).
8. А. Н. Ионов, В. А. Закревский, Письма в ЖТФ **26**, 34 (2000).
9. H. Komber, C. Klinger, and F. Böhme, Macromolecules **30**, 8066 (1997).
10. C. D. Duke, T. J. Fabish, Phys. Rev. Lett. **37**, 37 (1978).
11. L.-H. Lee, J. of Electrostatics **32**, 1 (1994).
12. A. K. Mahapatro, R. Agrawal, and S. Ghosh, J. of Appl. Phys. **96**, 3583 (2004).
13. J. Lowell, A. C. Rose-Innes, Adv. Phys. **29**, 947 (1980).

<sup>2)</sup> В скобках приведены работы выхода для электрона в вакуум из чистых металлов.