

ЗАРЯДОВАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

*О.А. Скалдин, А.Ю. Жеребов, А.Н. Лачинов,
А.Н. Чувывров, В.А. Делев*

Экспериментально исследована топология электропроводящей структуры, спонтанно возникающей в тонких полимерных пленках. Установлено, что аномально высокая проводимость обусловлена проводящими каналами, расположенными перпендикулярно поверхности. Экспериментально доказана связь этих каналов с зарядовой неустойчивостью в полимерных полупроводниках.

В настоящее время высокую проводимость полимеров объясняют формированием и кинетикой носителей заряда поляронного типа (солигонов, поляронов, биполяронов), которые образуются в результате воздействия на полимерную молекулу акцепторно-донорных примесей, световой волны или других внешних воздействий¹.

Однако, существуют, по-видимому, и другие механизмы генерации носителей заряда в полимерах, о чем свидетельствуют сообщения о высокой проводимости полимерных пленок, спонтанно возникающей при уменьшении их толщины². В ряде работ^{3,4} высказывалось предположение о наличии высокотемпературной сверхпроводимости в таких пленках.

Условия проведения экспериментов, по результатам которых делались подобные выводы, и особенности объектов исследования (толщина пленок менее 100 нм) не позволили выявить топологию проводящей структуры и условия ее формирования, что затрудняет дальнейшую интерпретацию результатов.

В данной работе проведено исследование топологии проводящей структуры в полимерных пленках и ее динамики в электрическом поле.

Поставленная задача решалась методом "виртуального" электрода, в качестве которого использовался слой гомеотропно ориентированного нематического жидкого кристалла (НЖК), а также техники электронного переключения. Идея эксперимента заключалась в том, что при изменении потенциала на поверхности полимера должна изменяться ориентация молекул в слое контактирующего с ним жидкого кристалла (метоксibenзилиденбутиланилина), например, за счет реориентирующего действия электрического поля.

В работе использовался полимер полидифениленфталид. Контроль качества полимерной пленки проводился на электронных микроскопах РЭМ-200 и ЭММА-100. Количество механических дефектов не превышало двух на см². Исследования проводились поляризационно-оптическими методами с использованием поляризационного микроскопа Amplival Pol U. Схе-

ма эксперимента представлена на рис. 1. Пленка полимера (1) наносилась в центрифуге из раствора на стеклянную пластину с прозрачным электропроводящим покрытием из SnO_2 (2). Измерительная ячейка состояла из двух таких пластин (3), разделенных зазором ~ 20 мкм, который заполнялся жидким кристаллом (4). Вольт-амперные характеристики (ВАХ) снимались по схеме, изображенной на рис. 1. В случае измерения ВАХ на полимере без НЖК верхний электрод из In наносился непосредственно на пленку. Поле прикладывалось перпендикулярно поверхности образца. Анализ ВАХ показал, что на границе раздела полимер-НЖК, по-видимому, существует скачок потенциала, который проявлялся в незначительном изменении наклона ВАХ при смене полярности напряжения, когда полимер находился в слабо проводящем состоянии. На ориентационном поведении жидкого кристалла это не отразилось.

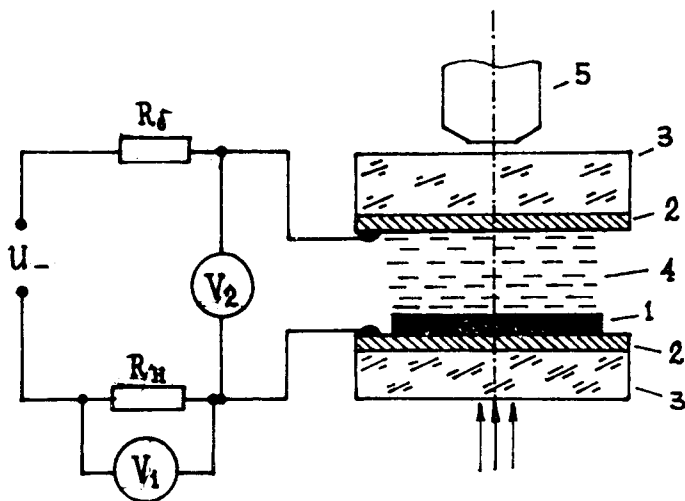


Рис. 1. Схема экспериментальной ячейки и схема измерения ВАХ. 1 — полимерная пленка, 2 — прозрачное проводящее покрытие из SnO_2 , 3 — стеклянные пластины, 4 — жидкий кристалл, 5 — микроскоп. R_B — балластное сопротивление, R_H — сопротивление нагрузки, $R_B > R_1$ образца $> R_H$, V_1 — измеритель падения напряжения на R_H , V_2 — измеритель падения напряжения на образце

Пленки полимеров толщиной менее 250 нм получались изначально высокопроводящими с удельной проводимостью менее $10 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Наблюдение тонких пленок по описанной выше методике с использованием НЖК показало, что основной вклад в электропроводность дают проводящие каналы, окруженные непроводящими полимерными участками. Это следует из того, что приложение к экспериментальной ячейке электрического поля приводит к возникновению сферолитов в жидком кристалле (рис. 2а). При увеличении напряженности поля в месте выхода канала на поверхность пленки развивается локальная электрогидродинамическая (ЭГД) неустойчивость. Наблюдаются конвективные потоки жидкого кристалла характерные для режима инъекции заряда в объем НЖК (рис. 2б). Переход жидкого кристалла в режим ЭГД неустойчивости подтверждает вывод о возникновении и локализации сферолитов вблизи выходов токовых каналов в пленке полимера.

Известно, что проводящие каналы являются следствием зарядовой неустойчивости S-типа ⁵. В связи с этим было сделано предположение о том, что высокая проводимость — есть следствие такой неустойчивости, и предпринята попытка реализации зарядовой неустойчивости в полимерной пленке и поэтапной визуализации этого процесса с помощью НЖК. Установлено, что из "высокопроводящего" состояния пленка может быть "переключена" в низкопроводящее состояние при приложении к ней постоянного напряжения выше определенной величины.

Вольт-амперные характеристики образцов полимеров имеют вид, представленный на рис. 3. На них можно выделить U_n пороговое, выше которого наблюдается участок отрицательного дифференциального сопротивления S -типа, неконтролируемого напряжением. Обратное "переключение" также происходит в режиме постоянного тока. В принципе, переключения такого типа наблюдались ранее и, как указывалось в ⁶, число циклов переключений достигало $1,5 \cdot 10^5$ раз.

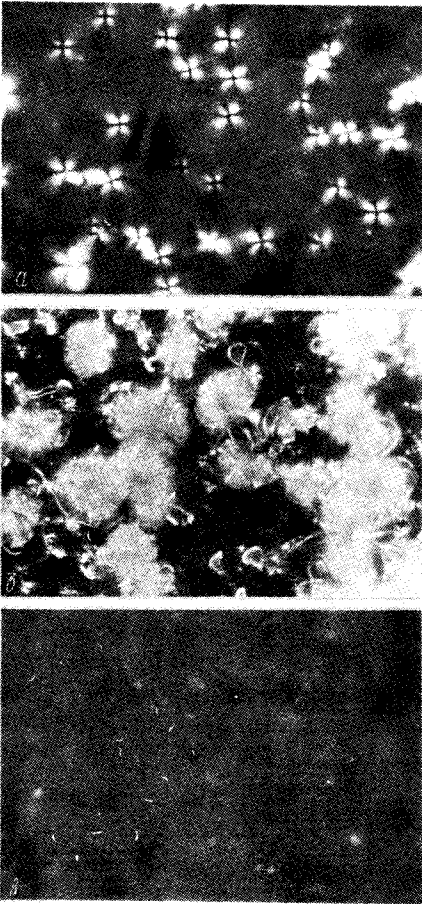


Рис. 2. Поляризационно-оптическая картина слоя НЖК после приложения электрического поля. *а* – Система сферолитов; *б* – картина динамического рассеяния НЖК-слоем; *в* – вид НЖК-слоя при непроводящем состоянии полимера

Рассмотрим процесс визуализации переключения в проводящее состояние. В непроводящем состоянии общее сопротивление системы ЖК-полимер составило $R_0 \sim 10^{10}$ Ом, $R_{жк} \sim 10^7$ Ом, а средняя по площади образца проводимость $\sigma \sim 10^{-13}$ (Ом · см)⁻¹. Вследствие большого сопротивления полимера $R_{пол} \gg R_{жк}$ все напряжение практически падает на нем и потому электрооптические эффекты отсутствуют, что соответствует темному зрительному полю (рис. 2в). На ВАХ это состояние иллюстрируется участком 1 (рис. 3). При достижении порогового напряжения U_n (соответствующего напряженности поля $\sim 10^5$ В/см) пленка становится проводящей и при последующем уменьшении напряжения (рис. 3 ветвь 2 ВАХ) НЖК проходит последовательно состояния, изображенные на рис. 2б и 2а. То есть после переключения возникает локальная ЭГД неустойчивость, которая затем сменяется системой сферолитов. Различные размеры сферолитов и степень просветления НЖК в окрестности токовых "шнуров" являются следствием различной проводимости проводящих каналов полимерной пленки, кото-

рая по численным оценкам изменяется в пределах $10^5 - 10^1$ (Ом · см) $^{-1}$, а поперечное сечение каналов составляет менее 10^{-10} см 2 .

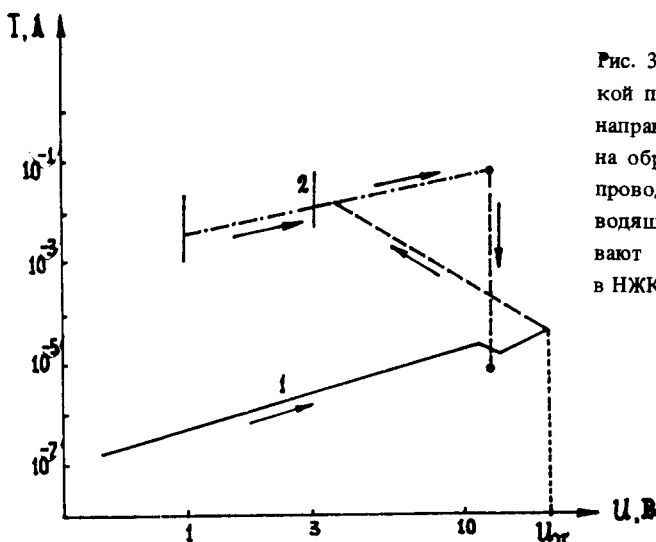


Рис. 3. Вольт-амперная характеристика тонкой пленки полимера. Стрелками показано направление изменения падения напряжения на образце. Кривая 1 соответствует низкопроводящему состоянию, кривая 2 — проводящему. Вертикальные линии ограничивают участок образования сферолитов в НЖК

Наличием каналов высокой проводимости объясняется большой разброс в значениях сопротивлений, измеренных микрозондом на разных участках пленок полимеров ⁷. Спонтанное возникновение каналов высокой проводимости, по-видимому, обусловлено структурной неоднородностью образцов, которая может быть связана с конденсацией примесей вокруг определенных центров или, что представляется более вероятным, наличием внутренних перенапряжений, приводящих к большим локальным деформациям, которые как известно, возникают при формировании пленок. В принципе, такие процессы были смоделированы в работе ⁸ на более толстых пленках, подвергнутых действию одноосного давления. По своим свойствам такие проводящие каналы идентичны тем, которые возникают в результате электронного переключения при S-образной неустойчивости.

Литература

1. Бразовский С.А., Кирова Н.Н. Письма в ЖЭТФ, 1981, 33, 6.
2. Ениколопан Н.С., и др. Докл. АН СССР, 1985, 283, 1404.
3. Липсон А.Г. и др. Письма в ЖЭТФ, 1988, 14, 1832.
4. Ениколопан Н.С. и др. Письма в ЖЭТФ, 1989, 49, 326.
5. Костылев С.А., Шкут В.А. Электронное переключение в аморфных полупроводниках, Киев: Наук. думка, 1978, с. 101.
6. Segni Y, et al. J. Appl. Phys., 1976, 47, 140.
7. Волкова А.В. и др. Докл. АН СССР, 1989, 304, 1381.
8. Ениколопан Н.С. и др. Письма в ЖЭТФ, 1981, 33, 508.

Поступила в редакцию
30 октября 1989 г.

Отдел физики Башкирского научного центра
Уральского отделения Академии наук СССР

После переработки
26 декабря 1989 г.