

АНОМАЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ОДНООСНОМ ДАВЛЕНИИ

А.Н.Лачинов, А.Ю.Жеребов, В.М.Корнилов

Обнаружена высокая чувствительность электрофизических свойств тонких пленок полиароматических соединений – полиариленфталидов к давлению. При аномально низких его значениях, не превышающих $2 \cdot 10^5$ Па, в образцах наблюдается фазовый переход диэлектрик – металл с изменением проводимости в точке перехода на 11 порядков. Для объяснения этого эффекта предложено использование модели фазового перехода Мотта.

В последнее время появились работы, в которых сообщается о спонтанном аномальном увеличении проводимости в изначально диэлектрических пленках полимеров при уменьшении

их толщины ^{1, 2}. Это может означать, что, в силу неясных пока причин, должна существовать область критических толщин $d_{кр}$, в пределах которых происходит фазовый переход диэлектрик — металл.

Известно, что полимерные системы характеризуются сильным электрон-фотонным взаимодействием, которое, в частности, проявляется в высокой чувствительности энергетического спектра электронов к давлению $\sim 0,17$ эВ/ГПа: ^{3, 4}. Логично предположить увеличение этой чувствительности в области $d_{кр}$.

В настоящей работе мы представляем результаты исследований электрофизических свойств тонких пленок полимеров в области фазового перехода диэлектрик — металл, инициируемого аномально малым одноосным давлением.

В качестве объекта исследования использовалось полиароматическое соединение — полидифениленфталид. Выбор объяснялся тем, что это — растворимый пленкообразующий полимер, в котором наблюдается эффект спонтанной проводимости при толщине пленок менее 200 нм ⁵. Кроме того, как было установлено в ⁶, энергетический спектр электронов претерпевает существенные изменения при давлениях 10^8 Па. в массивных образцах.

Образцы изготавливались методом центрифугирования растворов полимеров на поверхности различных металлических электродов (Cu, Al, Cr, Au), которые вакуумным диффузионным напылением наносились на поверхность полированного стекла. Для изготовления второго электрода применялось несколько способов (диффузионное напыление в вакууме, прижим, накатка фольги и пр.). Обычно использовались электроды, площадь которых составляла $0,25 - 1$ см². Влияния материалов электродов, их формы и площади на характеристики изучаемых явлений не обнаружено. До и после проведения электрофизических измерений с по-

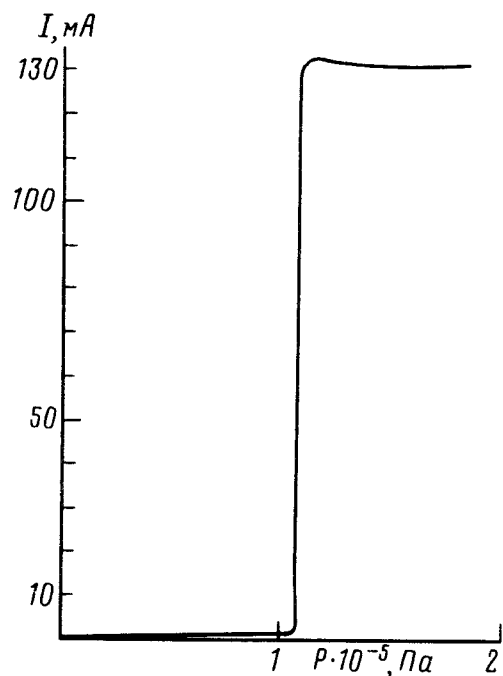


Рис. 1. Зависимость тока, протекающего через полимерную пленку толщиной 0,3 мкм от величины одноосного давления. Напряжение на образце составляет 3,5 В

мощью методов просвечивающей электронной микроскопии на электронном микроскопе ЭММА-100 контролировалась однородность полимерных пленок. Установлено, что в пределах разрешения этого микроскопа сквозных отверстий в пленке нет.

Напряжение к образцу прикладывалось поперек пленки, вдоль направления действия одноосного давления. Величина тока, протекающего через образец, регистрировалась по соот-

ветствующему падению напряжения на эталонном сопротивлении, включенном в цепь последовательно с образцом. Изменение давления осуществлялось с помощью штока, соединенного с подвижным сердечником электромагнита и определялось по величине тока, проходящего через последний. Для определения создаваемого давления была построена калибровочная характеристика $P = f(I)$, где P — величина создаваемого давления, I — ток, протекающий через электромагнит. Модуль упругости полимерных пленок этого класса — около 3000 Мн/м^2 , поэтому можно утверждать, что изменение толщины под действием давления пренебрежимо мало.

На рис. 1 представлена зависимость тока, проходящего через образец толщиной 300 нм от величины одноосного давления P . В исходном состоянии ($P = 0$) полимерная пленка имеет

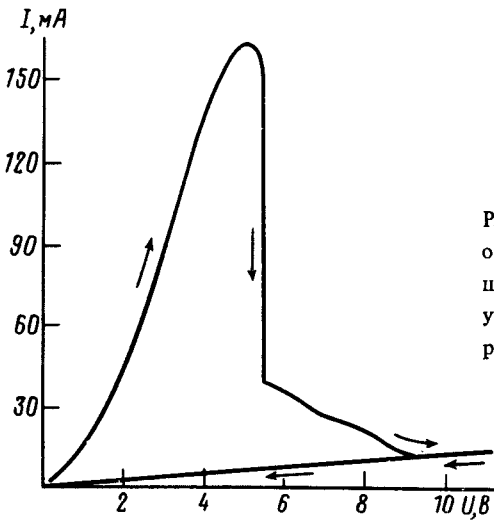


Рис. 2. Вольт-амперная характеристика пленочного образца, подвергнутого одноосному давлению выше порогового значения $2 \cdot 10^5$ Па. Стрелками указано направление изменения напряжения на образце

удельную проводимость $10^{-14} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. При достижении критического значения давления, в данном случае $P_{\text{кр}} = 1,1 \cdot 10^5$ Па, проводимость резко возрастает и достигает¹⁾ $10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. В результате фазового перехода в полимерной пленке возникает состояние с металлоподобной проводимостью.

Интересным представляется тот факт, что проводящее состояние, инициируемое давлением, неустойчиво в электрическом поле. На рис. 2 показана вольт-амперная характеристика образца толщиной 500 нм под давлением выше порога перехода. На этой зависимости хорошо просматривается критический характер поведения тока I , протекающего через образец в зависимости от приложенного напряжения U : Выше определенного значения напряжения зависимость $I = f(U)$ претерпевает излом и образец переходит в исходное состояние. Высокопроводящее состояние восстанавливается либо при смене полярности прикладываемого напряжения, либо при увеличении приложенного к образцу давления. Влияние электрического поля на проводимость образца, находящегося под давлением (рис. 2), указывает на отсутствие непосредственного контакта между электродами.

Для выяснения природы и механизма данного явления необходимы дополнительные эксперименты. Однако, в рамках данного сообщения, по-видимому, уместны следующие соображения. Известны, как минимум, две основные модели, которые описывают влияние давления на электрофизические свойства полимеров. Первая учитывает, в основном, увеличение обменного межцепочечного интеграла и предполагает, что вероятность сближения цепей под давлением выше, чем изменения длин связей внутри молекулы. В оптике это проявляется

¹⁾ В образцах толщиной свыше 1 мкм, изменения проводимости не превышают 300 % на 10^8 Па.

как уменьшение ширины оптической щели $^3, ^4$, и сопровождается увеличением электропроводимости, пропорциональным $P^{1/2}$ 7 . Вторая — модифицированная модель Мотта 8 , которая рассматривает изменение расстояния между центрами перескоков и предсказывает линейную зависимость проводимости от приложенного давления. Первая модель, по-видимому, неприменима в нашем случае из-за малых пороговых давлений. Вторая, в принципе, может объяснить исследуемое явление, если допустить, что концентрация центров перескока близка к порогу протекания. В этом случае незначительное внешнее воздействие может вызывать фазовый переход, подобный переходу Мотта 8 .

Зарядовая неустойчивость, которая наблюдается в некоторых полимерах, имеет общую природу. Она проявляется в фазовых переходах диэлектрик — металл при относительно малых внешних воздействиях: в электрических полях 5 , при уменьшении толщины 2 под давлением. По-видимому, в данном случае, мы имеем пример проявления взаимного влияния поверхностных и объемных свойств, так как все эти явления наблюдаются при толщинах, меньших некоторой критической.

Литература

1. Ениколопан Н.С., Григоров Л.Н., Смирнова С.Г. Письма в ЖЭТФ, 1989, **49**, 326.
2. Архангородский В.М., Гук Е.Г., Ельяшевич А.М. и др. ДАН СССР, 1989, **309**, 603.
3. Moses D., Felblum A. Phys. Rev. B, 1982, **26**, 3361.
4. Brillante A., Hanfland M., Syassen K. et al. Physica B., 1986, **139 – 140 B**, 533.
5. Скалдин О.А., Жеребов А.Ю., Лачинов А.Н. и др. Письма в ЖЭТФ, 1990, **51**, 141.
6. Петров А.А., Гоникберг М.Г., Салазкин С.Н. и др. Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, **2**, 279.
7. Pohl H.A. J. Polym. Sci. (C), 1967, **17**, 13.
8. Lundberg B., Sundqvist B., Inganas O. et al. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1985, **118**, 155.

Отдел физики БНЦ Уральского отделения
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
15 апреля 1990 г.