

УДК 537.9

DOI: 10.31040/2222-8349-2022-0-1-25-29

**ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ МЕТАЛЛ/ПММА/МЕТАЛЛ
ВБЛИЗИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ПЕРВОГО РОДА В МЕТАЛЛЕ**

© А.А. Бунаков, И.С. Корионов, Г.Р. Алтыншина, Г.Ш. Байбулова, А.Н. Лачинов

Показано, что использование несопряженного полимера типа полиметилметакрилата в качестве электроактивного полимера в структуре металл-полимер-металл, может демонстрировать эффект зарядовой неустойчивости, индуцированный изменением граничных условий в области фазового перехода первого рода в контактирующем металле.

Ключевые слова: полимеры, тонкие пленки, гетероструктуры, вольт-амперные характеристики (ВАХ), фазовый переход, инжекционная модель.

Введение. Электропроводящие полимеры привлекают широкое внимание в связи с большим количеством разных направлений использования этих материалов в электронике [1]. Наиболее широкое применение находят органические материалы, которые относят к соединениям с сопряжением валентных электронов. Известны несопряженные полимеры, которые в объемных изделиях часто используются как диэлектрические материалы или для создания барьерных структур [2]. Однако в тонких пленках некоторые из них демонстрируют уникальные электронные свойства, главным из которых является возможность управления проводимостью от металлического до диэлектрического состояния с помощью малых внешних воздействий [3].

Известно, что проводимость тонких субмикронных пленок несопряженных полимеров класса полиарилефталидов в составе гетероструктуры металл/полимер/металл сильно зависит от изменения работы выхода контактирующего металла. Так, в области фазового перехода металла проводимость полимерной пленки возрастает и может наблюдаться электронный переход

в высокопроводящее состояние [4]. Недавно было экспериментально установлено, что это состояние по своим электронным свойствам соответствует металлам [5]. Полиарилефталиды являются полимерами с уникальными по своим физико-химическим показателям характеристиками [6]. В их структуре можно выделить ароматическую скелетную часть и функциональные боковые группы на основе фталидных компонентов. Часто эффекты электронного переключения в этих полимерах связывают с особенностями взаимодействия функциональных групп с избыточными электронами, которые инжектируются из электродов в объем полимерной пленки. В настоящее время ведется активная дискуссия о том насколько нетрадиционные эффекты электронного транспорта в несопряженных полимерах, которые наблюдаются в гетероструктурах на основе полиарилефталидов, являются типичными для других несопряженных полимеров с боковыми функциональными группами, обладающими относительно большим дипольным моментом. В связи с этим в данной работе представлены результаты исследования гетероструктуры металл/полимер/металл, в которой

БУНАКОВ Андрей Анатольевич – к.ф.-м.н., Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН,
e-mail: andbun@mail.ru

КОРИОНОВ Иван Сергеевич, ООО «Башкирэнерго», Северо-Восточный район ПО ИТиС,
e-mail: ivan.korionov@yandex.ru

АЛТЫНШИНА Гузель Рафкатовна, Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН,
e-mail: guzel_altyshina7@mail.ru

БАЙБУЛОВА Галия Шафкатовна, Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, e-mail: 102galiya102@rambler.ru

ЛАЧИНОВ Алексей Николаевич – д.ф.-м.н., Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН,
e-mail: lachinov_a@mail.ru

в качестве полимера использован широко известный коммерчески производимый полимер в промышленном масштабе – полиметилметакрилат. В качестве изучаемого эффекта выбрано влияние изменения эффективной работы выхода металла вблизи фазового перехода первого рода – плавления.

Объекты и методы исследования. Структурная формула мономерного звена полиметилметакрилата и его трехмерная модель представлены на рис. 1.

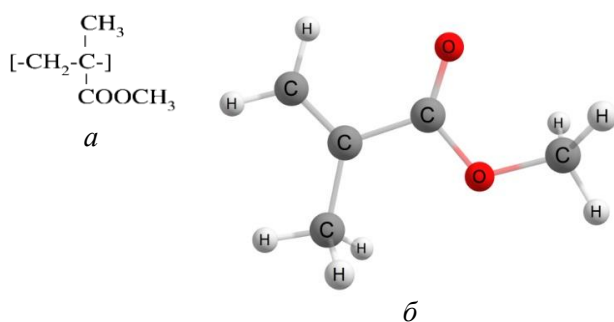


Рис. 1: *a* – структурная формула полиметилметакрилата, *б* – трехмерная модель мономера полиметилметакрилата

В табл. 1 представлены энергетические параметры ПММА. По представленным энергетическим характеристикам можно утверждать, что ПММА является органическим материалом с большой шириной запрещенной зоны и большим дипольным моментом бокового фрагмента.

Полиметилметакрилат – не имеет кристаллического строения, обладает хорошей жесткостью, имеет высокую степень прозрачности, устойчив к атмосферному воздействию. Обладает хорошими электроизоляционными и физико-механическими свойствами (вследствие своей полярности непригоден для использования при высоких частотах). Полиметилметакрилат имеет высокую термостойкость. Он хорошо растворяется в сложных эфирах и карбоновых кислотах, в том числе в собственном мономере, хлорированных и ароматических углеводородах, кетонах. Плохо растворим или почти не растворим в низших спиртах и алифатических углеводородах. При нормальных условиях полиметилметакрилат стоек к щелочам и кислотам. Устойчив к воздействию света и кислорода, масло- и водостоек. При температурах выше 105°C полиметилметакрилат размягчается, переходя при этом в высокоэластичное состояние, становясь более пластичным.

Экспериментальные образцы представляли собой многослойные структуры вида медь-полимер-сплав Вуда (рис. 2). Пленка полимера отливалась методом центрифугирования на поверхности медной пленки, изготовленной методом термодиффузионного напыления в вакууме на подложке из полированного стекла. Для усиления адгезии медного электрода к подложке на поверхность стекла предварительно напылялся подслои из хрома. В качестве верхнего электрода использовали сплав Вуда. Этот сплав имеет сложный состав (Sn (12.5%); Pb (25%); Bi (50%); Cd (12.5%)) и удобен при проведении измерений, так как имеет низкую температуру плавления, около 65.5°C. Однако из-за сложности состава и флуктуаций его стехиометричности температура плавления может изменяться в интервале 60–68°C [7]. Навеска из этого материала прижималась к поверхности полимерной пленки. Величина прижимного давления определялась путем измерения переходного сопротивления и, как правило не превышала 10⁵ Па. Для изготовления пленок был использован раствор полимера в циклогексаноне концентраций 7 вес.%. При такой концентрации толщина полимерной пленки составила 380 нм. Из опыта проведенных ранее исследований с несопряженными полимерами класса полиариленафталидов следует, что это должна быть оптимальная толщина для наблюдения эффектов переключения в тонких пленках полимеров [8].

Контроль толщины полимерных пленок проводился при помощи микроинтерферометра МИИ 4.

Измерения ВАХ проводились по методике с ограничением тока в измерительной цепи, блок-схема которой представлена на рис. 2, б. В измерительной цепи последовательно включены балластное сопротивление R_{балл}, сопротивление образца R_{об}, и эталонный резистор R_э. Балластное сопротивление служит для ограничения предельного тока, протекающего в цепи, например, во время переключения образца в высокопроводящее состояние. Эталонный резистор необходим для контроля и измерения тока, протекающего в цепи. Величина этого тока оценивается простым пересчетом по формуле Ома из падения напряжения, измеряемого вольтметром V₁, на эталонном резисторе. Падение напряжения на образце измеряется вторым вольтметром – V₂. Изменение температуры образца задавалось с помощью нагревателя в диапазоне от 300 до 400 К.

Энергетические параметры ПММА

Мономер	$E_{total}, \text{эВ}$	$E_{HOMO}, \text{эВ}$	$E_{LUMO}, \text{эВ}$	Ширина запрещенной зоны, эВ	Дипольный момент, D
C5H8O2	-9387.9	7.3	1.1	6.2	4.8

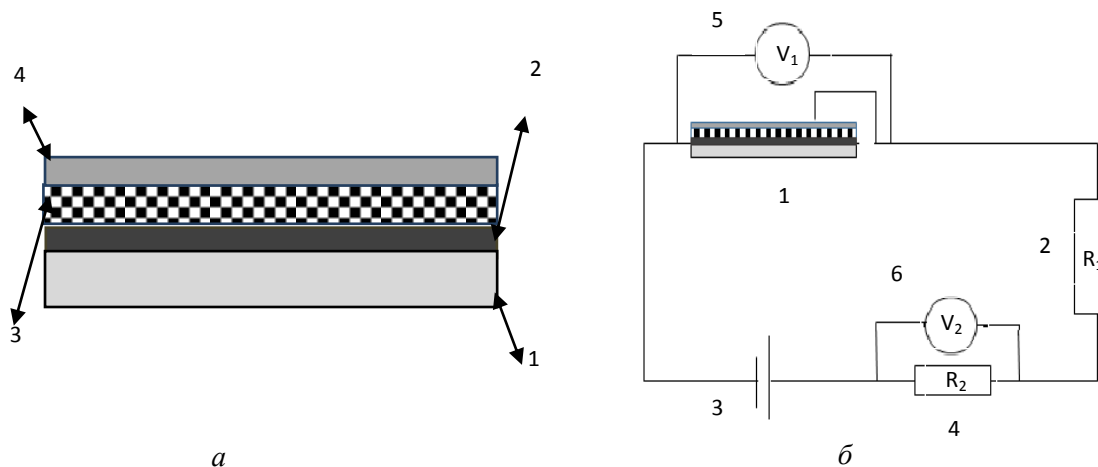


Рис. 2: а – структура образца металл-полимер-металл: 1 – подложка (стекло), 2 – металл (Cu), 3 – полимер (ПММА), 4 – металл (сплав Вуда); б – блок-схема измерения ВАХ: 1 – образец, 2 – балластное сопротивление, 3 – источник питания, 4 – эталонное сопротивление, 5, 6 – вольтметры

На рис. 3 представлены типичные ВАХ полученных образцов в зависимости от температуры. Следует отметить, что при достижении температуры близкой к 70°C, проводимость резко увеличивается и образец переходит в высокопроводящее состояние.

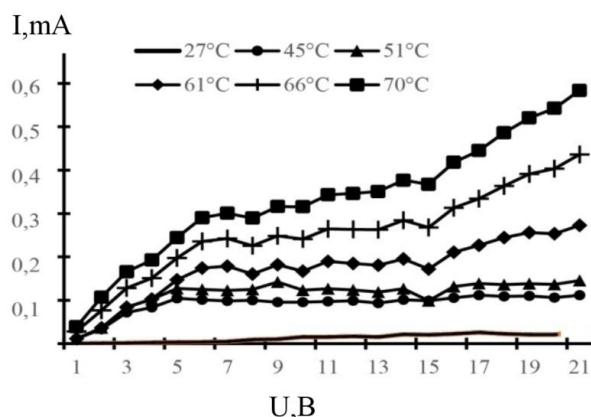


Рис. 3. ВАХ экспериментальных образцов в зависимости от температуры

Согласно инжекционной модели [9], зависимость тока от напряжения на линейном участке при малых напряжениях определяется следующим образом:

$$J = en_0\mu \frac{U_n}{L}, \quad (1)$$

где J – плотность тока, e – заряд электрона, n_0 – равновесная концентрация заряда, μ – подвижность носителей заряда, U_n – напряжение на электродах, L – расстояние между электродами. Омический участок ВАХ переходит в сверхлинейный при достижении напряжением определенного значения U_n . При этом напряжении концентрация инжектированных носителей заряда сравнивается с концентрацией собственных носителей. ВАХ при $U > U_n$ описывается выражением (2):

$$J = \epsilon\epsilon_0\mu \frac{U^2 n}{L^3}, \quad (2)$$

где ϵ и ϵ_0 диэлектрические проницаемости полимера и вакуума соответственно. Из (2.3) и (2.4), приравняв правые стороны уравнений при $U = U_n$, можно получить выражение для концентрации собственных носителей заряда:

$$\mu = \frac{JL^3}{\epsilon\epsilon_0 U_n^2 n}, \quad (3)$$

Концентрацию собственных носителей заряда можно определить из следующего соотношения:

$$n_0 \approx \frac{\varepsilon\varepsilon_0 Un}{eL^2}. \quad (4)$$

Анализ ВАХ в рамках модели барьера Шоттки [10] позволяет оценить высоту потенциальных барьеров на границах раздела металл/полимер. Как правило, для этого используется соотношение Ричардсона. Для этого важно определить ток насыщения по полулогарифмической зависимости тока от приложенного напряжения. Это так называемый ток при нулевом напряжении. Кроме того, необходимо учесть коэффициент неидеальности барьера. Высота потенциального барьера на контакте металл/полимер ϕ_{b0} была оценена по формуле [10]:

$$\phi_{b0} = \frac{kT^3}{q_n} \ln\left(\frac{AA^*T^2}{I_s}\right), \quad (5)$$

где T – температура, k – постоянная Больцмана, q – заряд электрона, A – площадь контакта, A^* – постоянная Ричардсона, I_s – ток насыщения. Ток насыщения или ток при нулевом напряжении можно определить в точке пересечения линии аппроксимации области насыщения ВАХ, построенной в полулогарифмических координатах ($\ln(I) \div V$) с осью токов.

Расчеты параметров носителей заряда по формулам (3, 4) приведены в табл. 2.

Данные, приведенные в табл., свидетельствуют о том, что в предпереходной области происходит увеличение концентрации собст-

венных носителей заряда и их подвижностей. Для наглядности эти зависимости представлены на рис. 4. Очевидно, что одним из процессов, приводящих к подобным изменениям, является уменьшение потенциального барьера на границе раздела ПДФ/сплав Вуда. Это изменение обусловлено смещением квазиуровня Ферми, связанным не только с повышением температуры образца, но и изменением структуры сплава вблизи критической температуры плавления. Смещение $U_{пл}$ на участке температур 27–37°C в область более высоких напряжений может свидетельствовать о том, что концентрация глубоких ловушечных состояний растет. При этом происходит перераспределение плотности состояний в пределах данного энергетического интервала. В связи с этим наблюдается смещение квазиуровня Ферми в область более высоких напряжений.

Увеличение температуры приводит к изменению инжекции носителей заряда в полимерную пленку. Возможно, этот процесс происходит в результате, например, разрушения соответствующих поверхностных электронных состояний, что приводит к повышению уровня инжекции. Величина инжектированного заряда также повышается с увеличением приложенного к образцу электрического поля, в результате удельная проводимость в высокопроводящем состоянии возрастает.

Таблица 2

Влияние температуры на некоторые параметры инжекционной модели

$T, ^\circ\text{C}$	27.6	31	37	43	47	50	58
$U_1 \text{ В}$	3.9	3.92	4.02	4.05	4.4	4.8	4.88
$n_0 \cdot 10^{20}, \text{ м}^{-3}$	1.21	1.22	1.25	1.26	1.37	1.49	1.52
$\mu \cdot 10^{-11}, \text{ м}^2/\text{Вс}$	0.72	1.22	1.46	1.89	2.41	2.75E	3.58

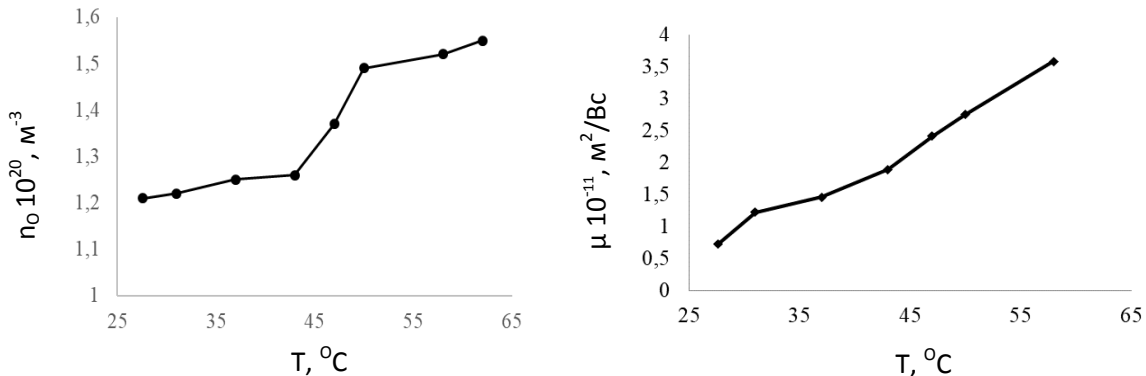


Рис. 4. Зависимость концентрации (n_0) и подвижности носителей заряда (μ) от температуры

Впервые использование несопряженного полимера типа полиметилметакрилата в качестве электроактивного полимера показало, что полимеры с боковыми группами, имеющими достаточно большой дипольный момент, также, как и полимеры группы полиариленафталидов, могут демонстрировать эффект зарядовой неустойчивости, индуцированной изменением граничных условий в области фазового перехода первого рода в контактирующем металле.

Литература

1. Jorge G. Ibanez, Marina. E. Rincon, Silvia Gutierrez-Granados; and others // Chem. Rev. 2018. V. 118. № 9. P. 4731–4816.
2. Bi-Ji an Liu, Hao Liang, Qiao-Ling Mo, Shen Li, Bo Tang, Shi-Cheng Zhua, and Fang-Xing Xiao // Chem. Sci. 2022. V. 13. P. 497-509
3. Lachinov A.N., Vorob'eva N.V. // Physics-Uspekh. 2006. T. 49. № 12. P. 1223-1238.
4. Корнилов В.М., Лачинов А.Н. // Письма в ЖЭТФ. 1995. Т. 61. № 11. С. 902–906.
5. Galiev A.F., Lachinov A.N., Kornilov V.M., Gadiev R.M. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2020. T. 84. № 5. С. 512–514.
6. Салазкин С.Н. // ВМС. В. 2004. Т. 46. С. 1244.
7. https://ru.wikipedia.org/wiki/Сплав_Вуда
8. Галиев А.Ф., Лачинов А.А., Карамов Д.Д., Лачинов А.Н., Юсупов А.Р., Киан М.Ф. // Поверх-

ность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2021. № 6. С. 1–7.

9. Ламперт Г., Марк П. Инжекционные токи в твердых телах. М.: Мир, 1973. 416 с.

10. Зи С. Физика полупроводниковых приборов. М.: Мир, 1984. 456 с.

References

1. Jorge G. Ibanez, Marina. E. Rincon, Silvia Gutierrez-Granados; and others // Chem. Rev., 2018, vol. 118, no. 9, pp. 4731–4816.
2. Bi-Ji an Liu, Hao Liang, Qiao-Ling Mo, Shen Li, Bo Tang, Shi-Cheng Zhua, and Fang-Xing Xiao // Chem. Sci., 2022, vol. 13, pp. 497-509.
3. Lachinov A.N., Vorob'eva N.V. // Physics-Uspekh., 2006, vol. 49, no. 12, pp. 1223-1238.
4. Kornilov V.M., Lachinov A.N. // Journal of Experimental and Theoretical Physics, 1995, vol. 61, no. 11, pp. 902-906.
6. Salazkin S.N. // Macromolecular compounds, B, 2004, vol. 46, p.1244.
8. Galiev A.F., Lachinov A.A., Karamov D.D., Lachinov A.N., Yusupov A.R., Kian M.F. // Poverkhnost'. Rentgenovskiyе, sinkhrotronnyye i neytronnyye issledovaniya, 2021, no. 6, pp. 1–7.
9. Lampert G., Mark P. Injection currents in solids, 1973, p. 416.
10. Zi S. Physics of semiconductor devices, 1973, p. 416.

ELECTRONIC PROPERTIES OF A METAL/PMMA/METAL HETEROSTRUCTURE NEAR A FIRST-ORDER PHASE TRANSITION IN A METAL

© A.A. Bunakov¹, I.S. Korionov², G.R. Altynshina¹, G.Sh. Baibulova³, A.N. Lachinov¹

¹Institute of Molecule and Crystal Physics, Ufa Scientific Centre, RAS,
151, prospect Oktyabrya, 450075, Ufa, Russian Federation

²Bashkirenergo LLC, North-East region of ITiS software,
126, ulitsa Komsomolskaya, 450096, Ufa, Russian Federation

³Akmullah Bashkir State Pedagogical University,
3a, ulitsa Oktyabrskoy revolyutsii, 450008, Ufa, Russian Federation

The paper shows that the use of a non-conjugated polymer such as poly(methyl methacrylate) as an electroactive polymer in a metal-polymer-metal structure can demonstrate the effect of charge instability induced by changing the boundary conditions in the region of a first-order phase transition in the contacting metal.

Key words: polymers, thin films, heterostructures, current–voltage characteristics (CVC), phase transition, injection model.