

УДК 538.945

DOI: 10.31040/2222-8349-2023-0-1-42-48

**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ ТРАНСПОРТ  
В ГИБРИДНЫХ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ НАНОСТРУКТУРАХ  
НА БАЗЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩЕГО ПОЛИМЕРА****© К.Ю. Арутюнов, А.С. Гурский, С.Д. Монахова, П.В. Панарина,  
Е.Ф. Позднякова, Д.Э. Цой, А.Р. Юсупов, Д.Д. Карамов, А.Н. Лачинов**

Большинство полимеров обычно плохо проводят электрический ток и, соответственно, их можно отнести к классу органических диэлектриков. Однако существует особый класс полимеров, обычно характеризующийся наличием сопряженных р-связей, которые обеспечивают делокализацию электронов, приводящую к электропроводности в основном состоянии системы. Помимо таких материалов, также обнаружены полимеры, которые в основном состоянии – диэлектрики, но под воздействием внешних факторов демонстрируют конечную электрическую проводимость. Полидифениленфталид (ПДФ) относится к классу карбоциклических органических электроактивных полимеров, проявляющих электропроводящие свойства при приложении внешнего электрического поля и/или механического воздействия. Эффект объясняется ненулевой плотностью электронных состояний внутри запрещенной зоны. Глубина таких состояний увеличивается, если система принимает дополнительный электрон, что косвенно обеспечивает электропроводность вдоль цепи полимера. Соответственно, наличие свободных электронов в приконтактной с полимером области, является важным условием возникновения конечной электрической проводимости в ПДФ. Рабочей гипотезой, стимулирующей предлагаемое исследование, является предположение о возможности возникновения сверхпроводящих корреляций в электропроводящем состоянии электроактивного полимера. В настоящей работе в широком диапазоне температур экспериментально исследованы транспортные свойства тонкопленочных структур свинец–ПДФ–свинец в двух конфигурациях: слоистой типа «сэндвич» и квазипланарной типа «полевой транзистор». При температурах ниже ~8 К в слоистых образцах наблюдаются особенности электронного транспорта ПДФ, которые можно объяснить эффектом наведенной сверхпроводимости в тонкой пленке проводящего полимера, заключенной между двумя массивными сверхпроводниками (свинцом). В планарной конфигурации электрическая проводимость полимера в плоскости структуры не проявляется. Причина такого наблюдения может быть связана с механизмом электропроводящего состояния ПДФ, характеризующегося формированием квазиодномерных каналов протекания электрического тока в направлении, перпендикулярном плоскости контакта с «донором» электронов: металлом в нормальном или сверхпроводящем состоянии. Эффект возникновения сверхпроводимости в ПДФ требует дальнейших исследований и потенциально представляет существенный интерес для различных приложений в области практической микро- и нанoeлектроники.

Ключевые слова: электропроводящий полимер, полидифениленфталид.

АРУТЮНОВ Константин Юрьевич – д.ф.-м.н., Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Институт физических проблем им. П.Л. Капицы РАН, e-mail: karutyunov@hse.ru

ГУРСКИЙ Анатолий Сергеевич, Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», e-mail: asgurskiy@edu.hse.ru

МОНАХОВА Софья Дмитриевна, Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», e-mail: sdmonakhova@miem.hse.ru

ПАНАРИНА Полина Владимировна, Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», e-mail: rvpanarina@miem.hse.ru

ПОЗДНЯКОВА Елизавета Филлиповна, Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», e-mail: efpozdneyakova@edu.hse.ru

ЦОЙ Дмитрий Эдуардович, Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», e-mail: detsoy@edu.hse.ru

ЮСУПОВ Азат Равилевич – к.ф.-м.н., Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, e-mail: Azat.yusupov@bk.ru

КАРАМОВ Данфис Данисович – к.ф.-м.н., Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, e-mail: karamov\_danfis@bk.ru

ЛАЧИНОВ Алексей Николаевич – д.ф.-м.н., Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, e-mail: Lachinov\_a@mail.ru

**Введение.** Большинство полимеров можно отнести к органическим диэлектрикам. Однако существует особый класс полимеров, обычно характеризующийся наличием сопряженных р-связей, которые обеспечивают делокализацию электронов, приводящую к электропроводности в основном состоянии системы. Сравнительно недавно было обнаружено, что конечный электрический ток может проходить и через несопряженные полимеры. В основном состоянии они являются широкозонными диэлектриками, но могут проявлять высокую электропроводность под влиянием таких внешних параметров, как механическое напряжение и/или электрическое поле [1]. Эффект интерпретируется как стимулирование металлического состояния [2].

В качестве объекта исследования был выбран полидифениленфталид (ПДФ), являющийся представительным электроактивным полимером, демонстрирующим наведенную электрическую проводимость. ПДФ представляет собой карбоциклический полимер с высокой химической и термической стабильностью, прозрачностью в видимом спектре и высокой механической прочностью [3, 4]. ПДФ имеет аморфную структуру со степенью кристалличности не более 15%. Он характеризуется необычайно высокой химической стойкостью. Найдены условия селективного получения ПДФ с молекулярной массой более  $(50-60) \times 10^3$  без образования гель-фракции. Модельное изображение структурной единицы полимера ПДФ представлено на рис. 1, а. Полимеры этого класса растворимы в органических растворителях и обладают исключительными пленкообразующими свойствами [5, 6]. Согласно этим результатам, центрифугированием раствора в циклогексаноне на металлической поверхности можно получать сплошные однородные пленки толщиной от нескольких нанометров до микро-

метров. Высокая однородность и бездефектность поверхности на наномасштабах неоднократно подтверждались различными методами, в том числе – сканирующей туннельной и атомно-силовой микроскопией. В ряде случаев удавалось наблюдать области с поверхностным макромолекулярным (квазикристаллическим) упорядочением [7].

Замечательным свойством ПДФ является то, что в зависимости от длины определенных атомных связей его молекула может существовать в нескольких пространственных конфигурациях. При нормальных условиях ПДФ является широкозонным диэлектрическим материалом и характеризуется следующими параметрами: ширина запрещенной зоны  $\sim 4.3$  эВ, работа выхода электрона  $\sim 4.2$  эВ, средство к электрону  $\sim 2$  эВ, потенциал первой ионизации  $\sim 6.2$  эВ. Однако в другом (метастабильном) состоянии, например, индуцированным внешним электрическим полем, система характеризуется ненулевой плотностью электронных состояний внутри запрещенной зоны. Глубина таких состояний увеличивается, если система принимает дополнительный электрон, что косвенно обеспечивает электропроводность вдоль цепи полимера [8].

Недавно было обнаружено, что тонкие пленки ПДФ в контакте со сверхпроводником проявляют признаки сверхпроводимости, что интерпретируется как проявление эффекта близости (proximity effect) [9, 10]. Однако там исследовались исключительно слоистые структуры типа «сэндвич» (рис. 1, б) и, соответственно, нельзя полностью исключить возможность возникновения тривиальных металлических коротких замыканий сквозь тонкую пленку полимера. Целью настоящей работы является сравнительный анализ экспериментальных данных, полученных на слоистых (рис. 1, б) и квазипланарных (рис. 1, в) образцах.

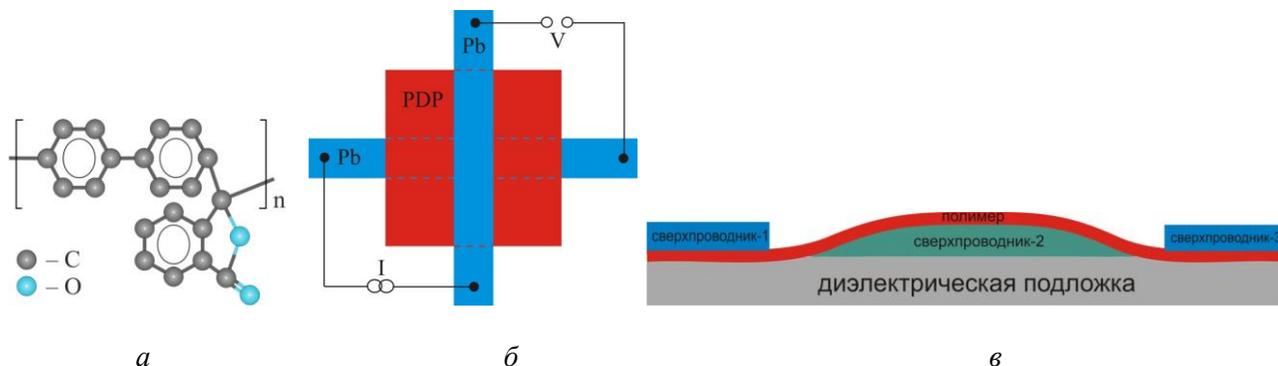


Рис. 1: а – структурная единица молекулы полидифениленфталида; схематическое представление структуры в конфигурации (б) «сэндвич» и (в) «полевой транзистор»

**Методика.** Слоистые гетероструктуры Pb–PDP–Pb были изготовлены в перчаточном боксе в атмосфере азота с минимальным содержанием влаги и кислорода без выдержки в комнатной атмосфере между циклами формирования различных слоев. В качестве подложек использовалось стекло или окисленный кремний. Подложки предварительно очищали в этаноле и дистиллированной воде в ультразвуковой ванне. Гидрофилизацию поверхностей проводили обработкой подложек циклогексаном непосредственно перед нанесением раствора полимера. Структуры в конфигурации «сэндвич» представляли собой две взаимно перпендикулярные свинцовые полоски шириной ~1 мм, между которыми была «зажата» полимерная пленка ПДФ (рис. 1, б). Структуры в конфигурации «полевой транзистор» представляли собой свинцовую полоску шириной ~1 мм («затвор транзистора») с нанесенным поверх слоем полимера. «Сток» и «исток» транзистора также изготавливались из тонкопленочного свинца, но так чтоб исключить возможность коротков между любыми из трех электродов через толщу полимера (рис. 1, в).

Свинец был выбран как достаточно легкоплавкий металл, обладающий сверхпроводящими свойствами. Формирование тонкопленочных свинцовых электродов толщиной от 50 до 200 нм осуществлялось термическим испарением в вакууме. Критическая температура массивного свинца  $T_c(\text{Pb}_{3\text{D}})=7.2$  К. Однако в виде тонкой пленки критическая температура сверхпроводника может существенно отличаться от табличной [11, 12]. В наших образцах критическая температура свинцовых электродов варьировалась в пределах  $7.8 \text{ К} < T_c(\text{Pb}_{\text{film}}) < 8.2 \text{ К}$ . Субмикронные пленки ПДФ получали центрифугированием полимера из раствора в циклогексаноне на твердой подложке. При приготовлении раствора полимер сначала замачивали в небольшом количестве растворителя до полного растворения, затем добавляли растворитель в необходимом количестве и раствор выдерживали еще сутки в темноте. Для изготовления пленок различной толщины использовали растворы полимеров в циклогексаноне с концентрацией 0.1–15 мас.%. Раствор полимера заданной концентрации наносили на диэлектрическую подложку, закрепленную на держателе центрифуги. Скорость вращения обычно составляла 2000 об/мин. Полученную полимерную пленку сушили на воздухе в течение примерно 45–60 мин при комнатной температуре. Затем проводили окончательную сушку для удаления ос-

татков растворителя при температуре 150–200°C в течение 45 мин. Различными микроскопическими методами было показано, что во всем диапазоне толщин от 3 нм до 1 мкм пленки ПДФ полимера сплошные, без существенных дефектов и/или точечных отверстий.

**Результаты.** Эксперимент проводился по четырехконтактной методике на постоянном или переменном токе. В конфигурации «сэндвич» (рис. 1, б) можно было измерить как зависимости  $R(T)$  и  $V(I)$  поперек слоев Pb–PDP–Pb, как показано на рис. 1, б, так и – транспортные характеристики каждого свинцового электрода в отдельности. В конфигурации «полевой транзистор» (рис. 1, в) измерялись  $R(T)$  и  $V(I)$  зависимости нижнего свинцового электрода («затвора») и также – проводимость вдоль слоя полимера между «стоком» и «истоком». Для измерения дифференциальных характеристик  $dI/dV(V)$  использовались метод модуляции и фазочувствительное синхронное детектирование. Для подавления негативного влияния паразитных электромагнитных наводок использовалась многоступенчатая система RLC-фильтров [13]. При измерении  $R(T)$  при криогенных температурах значение тока от 0.1 до 100 мкА выбиралось таким образом, чтобы его увеличение на порядок не приводило к заметному сдвигу температуры сверхпроводящего фазового перехода. Все эксперименты проводились в криостате с прямой накачкой  $^4\text{He}$ . Полупроводниковые термосенсоры калибровались по давлению паров  $^4\text{He}$  и по реперным точкам сверхпроводящих переходов в чистых объемных сверхпроводниках (Al, In, Sn, Pb). В результате абсолютная погрешность определения температуры составила ~10 мК, а относительная погрешность не превышала 1 мК. Повторные измерения  $T_c$  того же образца совпали с точностью до нескольких мК. Был проведен анализ деградации образцов с течением времени. Разница между двумя измерениями одного и того же образца составила 3 месяца, при этом сдвиг начала фазового перехода был минимальным  $\Delta T_c \approx 0.01$  К.

Типичная зависимость сопротивления от температуры  $R(T)$  для структуры Pb–PDP–Pb в конфигурации «сэндвич» приведена на рис. 2. В широком температурном диапазоне система проявляет металлический ход сопротивления: уменьшение с понижением температуры (рис. 2, *вставка*) и резкое падение до инструментально нулю (рис. 2, *основная панель*) ниже температуры сверхпроводящего перехода тонкопленочных свинцовых электродов  $\leq 8\text{К}$ .

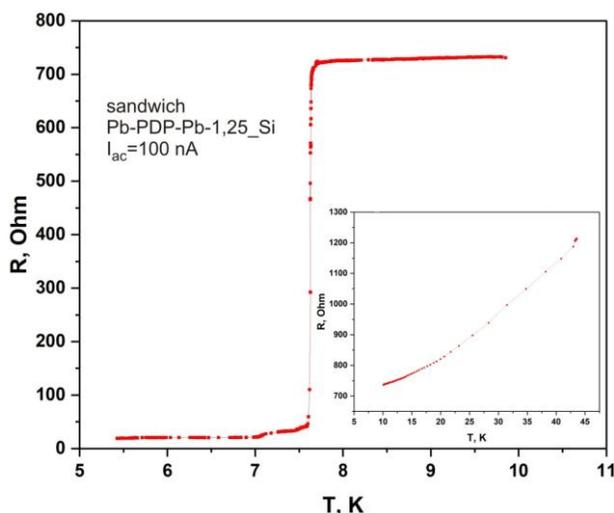


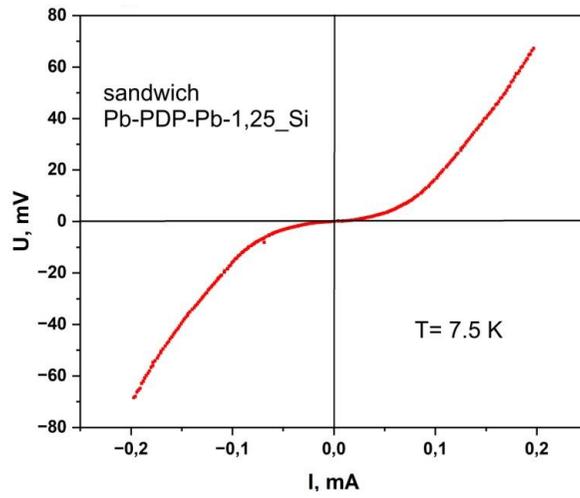
Рис. 2. Зависимость сопротивления от температуры для тонкопленочной слоистой структуры Pb–PDP–Pb в конфигурации «сэндвич» в области сверхпроводящего перехода. На вставке приведена аналогичная зависимость в широком температурном диапазоне

При фиксированной температуре ниже сверхпроводящего перехода вольт-амперные характеристики (ВАХ) демонстрируют типичную зависимость для сверхпроводника: нулевое падение напряжения до некоего критического значения тока (рис. 3).

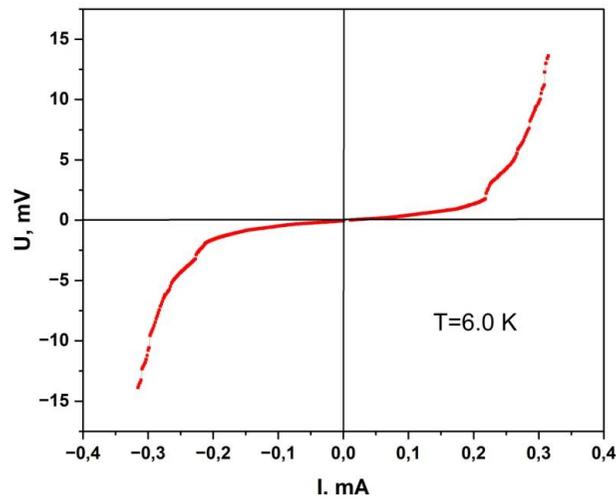
R(T) и V(I) зависимости позволяют сделать предположение, что в слоистой структуре Pb–PDP–Pb присутствуют сверхпроводящие корреляции. Аналогичные результаты были уже получены ранее [9, 10] и интерпретировались как проявление эффекта близости (proximity effect) за счет контакта со сверхпроводником (свинец). Следует обратить внимание, что на ВАХ в суб-критической области токов (рис. 3, б, в) наблюдаются скачки напряжения. Такие ступеньки являются атрибутом квазиодномерной сверхпроводимости и связываются с индуцированным током резистивным состоянием за счет возникновения центров проскальзывания фазы [14–18]. Открытым остается вопрос о природе возникновения квазиодномерной сверхпроводимости в сэндвичах Pb–PDP–Pb. Тривиальное объяснение за счет возникновения «проколов» или металлических «дендритов» не подтверждается микроскопическим анализом сколов структур [9, 10]. Другим альтернативным объяснением может быть сама природа возникновения электропроводящего состояния в ПДФ за счет «шнурования» тока: формирование квазиодномерных каналов с высокой электрической проводимостью [2].

Для проверки этой гипотезы были изготовлены квазипланарные структуры в конфигурации «полевой транзистор» (рис. 1, в), где

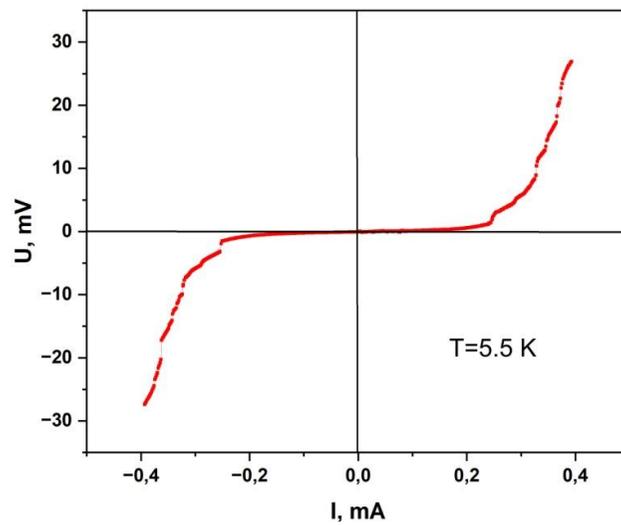
сверхпроводящие «сток» и «исток» разнесены друг от друга и от нижнего электрода («затвора») на макроскопические расстояния порядка долей мм, что позволяет полностью исключить сценарий с образованием металлических коротков. К сожалению, измерения транспортных R(T) и V(I) характеристик не дали однозначного результата. В двух исследованных образцах типа «полевой транзистор» (рис. 1, в) не обнаружилось электрической проводимости в плоскости подложки: вдоль полимера между сверхпроводящим «стоком» и «истоком». Приложение электростатического потенциала от –10 до +10 В на нижний электрод («затвор») не меняло исключительно высокого электрического сопротивления полимерной пленки, которое составляло не менее  $10^{11}$  Ом при расстоянии между «стоком» и «истоком» порядка 1 мм. Формально можно утверждать, что в плоскости полимера его матрица находится в диэлектрическом состоянии. Если проводящие домены и возникают («токовые шнуры» или тривиальные дендриты), то они окружены массивом диэлектрика, и макроскопической электрической проводимости, регистрируемой в эксперименте, не наблюдается. Результаты не однозначны и требуют дальнейшей экспериментальной проверки. Эффект возникновения электрической проводимости и, в частности – сверхпроводимости в электроактивном органическом материале требует дальнейших исследований и потенциально представляет существенный интерес для различных приложений в области практической микро- и нано-электроники.



*a*



*б*



*в*

Рис. 3. Вольт-амперные характеристики для тонкопленочной слоистой структуры Pb-PDP-Pb в конфигурации «сэндвич» при фиксированных температурах ниже сверхпроводящего перехода

**Заключение.** Экспериментально исследовалась электрическая проводимость в тонкопленочных структурах Pb–PDP–Pb. При температурах ниже ~8 К в слоистых образцах наблюдаются особенности, которые можно объяснить эффектом наведенной сверхпроводимости в тонкой пленке проводящего полимера, заключенной между двумя массивными сверхпроводниками (свинцом). На ВАХ в суб-критической области токов наблюдаются скачки напряжения, которые обычно связываются с индуцированным током резистивным состоянием квазиодномерного сверхпроводящего канала. Природа эффекта в исследованных структурах не вполне ясна. В планарной конфигурации электрическая проводимость полимера в плоскости структуры не наблюдается.

*Работа поддерживалась центром фундаментальных исследований НИУ ВШЭ и программой сотрудничества «Зеркальные лаборатории» Национального исследовательского университета «Высшая школа экономики» и Башкирского государственного педагогического университета им. М.В. Акмуллы.*

### Литература

1. Lachinov A.N., Kornilov V.M., Zagurenko T.G., Zherebov A.Yu. On the high conductivity of nonconjugated polymers // Journal of Experimental and Theoretical Physics. 2006. V. 102(4). 640 p.
2. Lachinov A.N., Vorob'eva N.V. Electronics of thin layers of wide-band polymers // Physics – Uspekhi. 2006. V. 49(12). 1238 p.
3. Salazkin S.N., Zolotukhin M.G., Kovardakov V.A., Rafikov S.R., Dubrovina L.V., Gladkova Y.A., Pavlova S.S. Molecular mass characteristics of polydiphenylenephthalide // Polymer Science A. 1987. V. 29. 1431 p.
4. Салазкин С.Н. Ароматические полимеры на основе псевдохлорангидридов // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2004. Т. 46. С. 1244–1269.
5. Karamov D.D., Kornilov V.M., Lachinov A.N., Kraikin V.A., Ionova I. A. Atomic-force microscopy of submicron films of electroactive polymer // Tech. Phys. 2016. V. 61. 1085 p.
6. Lachinov A.N., Tameev A.R., Yusupov A.R., Vannikov A.V. Effect of interface in bilayer polydiphenylenephthalide film on electron transport // Electrochemistry. 2012. V. 48(3). 347 p.
7. Kornilov V.M., Lachinov A.N. Metal-like state induced in a polymer film by a change in the boundary conditions at the film surface // JETP Letters. 1995. V. 61(6). 520 p.
8. Zykov B.G., Vasil'ev Y.V., Fal'ko V.S., Lachinov A.N., Khvostenko V.I., Gileva N.G. Resonant capture of low-energy electrons by molecules of phthalide derivatives // JETP Lett. 1996. V. 64. 439 p.
9. Арутюнов К.Ю., Беляев К.А., Артемов В.В., Васильев А.Л., Юсупов А.Р., Карамов Д.Д., Лачинов А.Н. Транспортные свойства слоистых гетероструктур на базе проводящего полимера // Физика твердого тела. 2023. Т. 65(1). 151 с.
10. Arutyunov K.Yu., Artemov V.V., Vasiliev A.L., Yusupov A.R., Karamov D.D., Lachinov A.N. Induced electric conductivity in organic polymers // Beilstein J. Nanotechnology. 2022. V. 13. 1551 p.
11. Arutyunov K.Yu., Zavialov V.V., Sedov E.A., Golokolenov I.A., Zarudneva A.A., Shein K.I. V., Trun'kin I.N., Vasiliev A.L., Konstantinidis G., Stavrinidis A., Stavrinidis G., Croitoru M.D. and Shanenko A.A. Nanoarchitecture: Toward quantum-size tuning of superconductivity // Phys. Status Solidi RRL. 2019. V. 13. 1800317 p.
12. Arutyunov K.Yu., Sedov E.A., Golokolenov I.A., Zavialov V.V., Konstantinidis G., Stavrinidis A., Stavrinidis G., Vasiliadis I., Kehagias T., Dimitrakopoulos G., Komninou Ph., Croitoru M.D., Shanenko A.A. Quantum size effect in superconducting aluminum films // Phys. Sol. St. 2019. V. 61(9). 1559 p.
13. Zavialov V.V., Chernyaev S.A., Shein K.V., Shukaleva A.G. and Arutyunov K.Yu. Examination of cryogenic filters for multistage RF filtering in ultralow temperature experiments // Journal of Physics: Conference series. 2018. V. 969. 012086 p.
14. Meyer J.D. Voltage steps in the U (T)-transition curves and in the U (I)-characteristic curves of current-carrying whiskers of tin // Appl. Phys. 1973. V. 2. 303 p.
15. Scocpol W.J., Beasley M.R. and Tinkham M. Phase-slip centers and nonequilibrium processes in superconducting tin microbridges Low J. // Temp. Phys. 1974. V. 16. 145 p.
16. Tidecks, Current Induced Nonequilibrium Phenomena in Quasi-One-Dimensional Superconductors (Springer, New York, 1990).
17. Arutyunov K.Yu., Danilova N.P., Nikolaeva A.A. Nonequilibrium galvanomagnetic properties of quasi-one-dimensional superconductors // Physica. 1994. P. 235-240,
18. Arutyunov K.Yu., Danilova N.P., Nikolaeva A.A. Galvanomagnetic properties of quasi-one-dimensional superconductors Appl J. // Phys. 1994. V. 76 (10). 7139 p.

  
**LOW-TEMPERATURE ELECTRONIC TRANSPORT  
 IN HYBRID THIN-FILM NANOSTRUCTURES BASED  
 ON AN ELECTRICALLY CONDUCTIVE POLYMER**

**© K.Yu. Arutyunov<sup>1,2</sup>, A.S. Gursky<sup>1</sup>, S.D. Monakhova<sup>1</sup>, P.V. Panarina<sup>1</sup>,  
 E.F. Pozdnyakova<sup>1</sup>, D.E. Tsoi<sup>1</sup>, A.R. Yusupov<sup>3</sup>, D.D. Karamov<sup>4</sup>, A.N. Lachinov<sup>3,4</sup>**

<sup>1</sup> Higher School of Economics,  
 11, Pokrovsky Boulevard, 109028, Moscow, Russian Federation

<sup>2</sup> Kapitza Institute for Physical Problems, RAS,  
 2, ulitsa Kosygina, 119334, Moscow, Russian Federation

<sup>3</sup> Akmullah Bashkir State Pedagogical University  
 3a, ulitsa Oktyabrskoy Revolutsii, 450008, Ufa, Russian Federation

<sup>4</sup> Institute of Molecule and Crystal Physics – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre  
 of the Russian Academy of Sciences,  
 151, prospekt Oktyabrya, 450075, Ufa, Russian Federation

Most polymers are usually poor conductors of electric current and, accordingly, they can be classified as organic dielectrics. However, there is a special class of polymers, usually characterized by presence of conjugated  $\pi$ -bonds, which provide electron delocalization, leading to electrical conductivity in the ground state of the system. In addition to such materials, there have been found polymers that are insulators in the ground state, but under the influence of external factors demonstrate a finite electrical conductivity. Polydiphenylenephthalide (PDP) belongs to the class of carbocyclic organic electroactive polymers that exhibit electrically conductive properties when an external electric field and/or mechanical stress is applied. The effect is explained by the nonzero density of electronic states inside the band gap. The depth of such states increases if the system accepts an additional electron, which indirectly provides electrical conductivity along the polymer chain. Accordingly, the presence of free electrons in contact region with a metal is an important condition for the appearance of final electrical conductivity in PDP. The working hypothesis that stimulates the proposed study is the assumption that superconducting correlations may arise in the electrically conductive state of an electroactive polymer. In the present work, the transport properties of thin-film lead–PDP–lead structures in two configurations are experimentally studied in a wide temperature range: a layered “sandwich” type and a quasi-planar “field-effect transistor” type. At temperatures below ~8 K, in layered samples, features of the PDP electron transport are observed, which can be explained by the effect of induced superconductivity in a thin film of a conducting polymer enclosed between two massive superconductors (lead). In the planar configuration, the electrical conductivity of the polymer in the plane of the structure does not appear. The reason for this observation may be related to the mechanism of the electrically conductive state of the PDP, characterized by formation of quasi-one-dimensional channels of electric current in the direction perpendicular to the plane of contact with the “donor” of electrons: metal in the normal or superconducting state. The effect of appearance of superconductivity in PDP requires further studies and is potentially of significant interest for various applications in the field of practical micro- and nanoelectronics.

Keywords: electroconductive polymer, polydiphenylenephthalide.