

ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ им. А.Ф. ИОФФЕ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

НИКОЛАЕВА МАРИАННА НИКОЛАЕВНА

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК НЕСОПРЯЖЕННЫХ
ПОЛИМЕРОВ В СТРУКТУРАХ МЕТАЛЛ-ПОЛИМЕР-МЕТАЛЛ

Специальность 01.04.07 - физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург - 2007

Работа выполнена в Физико-Техническом институте им. А.Ф. Иоффе
Российской Академии Наук

Научный руководитель кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник ФТИ РАН А.Н. Ионов.

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук,
профессор К.Д. Цэндин.

доктор физико-математических наук,
профессор Г.К. Ельяшевич.

Ведущая организация:

Санкт-Петербургский Государственный Университет, Петродворец

Защита диссертации состоится « 8 » ноября 2007 г. в 10 часов
на заседании диссертационного совета К 002.205.01
Физико-Технического института им. А. Ф. Иоффе РАН
по адресу: 194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26.

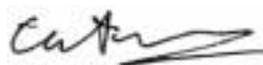
С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке
Физико-Технического института им. А. Ф. Иоффе РАН.

Автореферат разослан « 8 » октября 2007 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета К 002.205.01,

кандидат физико-математических наук



С.И. Бахолдин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность.

Исследование транспортных свойств органических материалов постоянно находится в центре внимания исследователей. Этот интерес, прежде всего, связан с открытием полупроводниковых свойств у некоторых органических соединений и синтезом полимеров, обладающих высокой электропроводностью.

Современная микроэлектроника основывается на неорганических полупроводниковых кристаллах: кремния, германия, арсенида галлия и других. Прогресс в электронной и вычислительной технике, который произошел за последние два-три десятилетия, обусловлен увеличением плотности упаковки интегральной схемы. Основными элементами интегральной схемы являются МОП (металл-оксид-полупроводник) транзисторы, соединенные в электрическую цепь проводниками. Но свойства кристаллических твердых тел зависят от их характерных размеров. Когда они достигают нанометрового диапазона, многие физические свойства материала изменяются. В полупроводниковых материалах и металлах при уменьшении их размеров до нанометрового диапазона происходит трансформация зоны проводимости, когда делокализованные энергетические состояния исчезают, а вместо них образуются дискретные энергетические уровни с локализованными носителями заряда. По этой причине миниатюризация до нанометрового размера электронных компонентов, созданных на основе МОП – транзисторов и металлических проводников принципиально невозможна без потери их функциональной работы.

В этой связи ведется поиск альтернативных материалов в качестве компонентов интегральных схем, и в последние годы, в частности, появились идеи использовать индивидуальные молекулы, имеющие нанометровые размеры в качестве элементной базы (проводников, переключателей и выпрямителей тока, а также элементов памяти) в интегральных схемах молекулярной электроники. Но проводимости металлического типа на отдельно взятой молекуле, помещенной между двумя электродами, без приложения сильного электрического поля получить пока не удастся. Вместе с тем, известно, что некоторые участки тонких пленок полимеров-диэлектриков могут иметь металлическую проводимость, когда они находятся в структуре Металл-Полимер-Металл (М-П-М) [1, 2]. Поэтому исследование высокопроводящих полимерных пленок, работающих в допробивном электрическом поле при комнатной температуре, представляет несомненный интерес.

Целью исследований являлось:

Поиск и изучение общих физических закономерностей, лежащих в основе эффекта возникновения проводимости металлического типа в полимерных пленках в структурах Металл-Полимер-Металл.

Научная новизна работы. Впервые были получены следующие результаты:

- 1) Показано, что тонкие диэлектрические пленки несопряженного недопированного полиамидина в структурах Металл-Полимер-Металл становятся электропроводящими в широком диапазоне температур (от 1.8 до 430 К). При определенных условиях через пленки полиамидина в структурах Сверхпроводник-Полиамидин-Сверхпроводник можно наблюдать протекание сверхпроводящего тока.
- 2) На примере полиамидина обнаружена зависимость проводимости структуры Металл-Полимер-Металл от площади контакта между металлом и полимером на интерфейсной границе металл/полимер.
- 3) Показано, что на эффект проводимости тонких пленок полиамидина оказывает влияние работа выхода контактирующего с полимером металла.
- 4) Увеличение гибкости макромолекул повышает максимальную толщину полимерных пленок, при которой пленки находятся в высокопроводящем состоянии при ничтожно малом внешнем электрическом поле в структурах Металл-Полимер-Металл. При этом не обнаружено влияния ориентации макромолекул на проводимость структур Металл-Полимер-Металл.
- 5) Процессы накопления и переноса заряда в полимерных пленках могут носить неравновесный характер при сканирующем и импульсном допробивном напряжении.
- 6) Возникновение высокопроводящих каналов в полимерной матрице объясняется исчезновением запрещенной зоны у макромолекул в достаточно сильном внутреннем электростатическом поле, обусловленном эффектом электризации полимера.

Научная и практическая ценность.

1. Высокопроводящие полимерные пленки с металлической проводимостью могут быть использованы в качестве проводников тока в электронных компонентах микро- и наноэлектроники.
2. Структуры сверхпроводник–высокопроводящий полимер–сверхпроводник, обладающие эффектом Джозефсона, могут быть использованы: 1) в качестве датчиков сверхслабого магнитного поля; 2) могут быть использованы в изготовлении эталона Вольты; 3) могут быть источниками СВЧ – излучения.
3. Полимерные покрытия металлов, понижающие работу выхода электронов из металла, могут быть использованы в качестве автоэлектронных катодов в различных электронных устройствах, например, в ионных проекторах.

Научные положения, выносимые на защиту диссертации.

1. Определены критические толщины для исследованных полимерных пленок, ниже которых полимерные пленки находятся в высокопроводящем состоянии в структурах Металл-Полимер-Металл.
2. Методом атомно-силовой микроскопии показано, что на поверхности полиамидина в структурах Металл-Полимер-Металл имеются

высокопроводящие точки с омической проводимостью. Показано, что на поверхности полиамидина имеются также точки с обратимым эффектом переключения в высокопроводящее состояние в допробивном электрическом поле.

3. Показано, что в результате автоэлектронной эмиссии с плоского металлического катода, покрытого полимерной пленкой, на полимерной пленке образуются острия с высокопроводящими свойствами.

4. На примере полиамидина показано, что низкотемпературная зависимость проводимости структуры Металл-Полимер-Металл обусловлена площадью контакта между металлом и полимером на интерфейсной границе металл/полимер.

5. В пленках полисилоксанимидов толщиной около 1 мкм в структурах металл/полимер обнаружено резкое увеличение скорости релаксации неравновесного заряда, инжектированного коронным разрядом, нехарактерное для пленок бóльшей толщины.

6. Для тонких полисилоксанимидных пленок методом двойного лучепреломления не обнаружено влияния подложки на преимущественную ориентацию макромолекулярных цепей.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались на многочисленных международных и всероссийских конференциях и симпозиумах:

The 3rd International Symposium “Molecular Mobility and Order in Polymer Systems”, St.-Petersburg, 1999; The 4th International Symposium “Molecular Order and Mobility in Polymer Systems”, St.-Petersburg, 2002; X Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем», Яльчик, 2003; The 12th International Symposium “Nanostructures: Physics and Technology”, St.-Petersburg, Russia, 2004; International Vacuum Congress IVC-16/ICSS-12/NANO-8/AIV-17, 2004, Venice, Italy; International Field Emission Symposium IFES'2004, Graz, Austria, 2004; Asia Display/IMID'04, Daegu, Korea, 2004; The 5th “International Vacuum Electron Sources Conference”, IVESC2004, Beijing, China, 2004; 1-ой Международной конференции «Фундаментальные проблемы высокотемпературной сверхпроводимости», Звенигород (Московская область), 2004; С.-Петербургской конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах», С.-Петербург, 2005; The 5th International Symposium “Molecular Mobility and Order in Polymer Systems”, St.-Petersburg, 2005; European Polymer Congress, Moscow, Russia, 2005; The 11th Conference on “Transport in interacting and disordered systems”, Egmond aan Zee, The Netherlands, 2005; The 18th International Vacuum Nanoelectronics Conference, IVNC 2005, Oxford, UK, 2005; Санкт-Петербургской конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах», С.-Петербург, 2006; 4-ой Международной научно-технической конференции «Электрическая изоляция-2006», С.-Петербург, 2006; The 8th International Conference on “Materials and Mechanisms of Superconductivity and High Temperature Superconductors”, Dresden,

Germany, 2006; 14-ой Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам, Москва, 2007; 3-й Санкт-Петербургской конференции молодых ученых, С.-Петербург, 2007; The 12th Conference on "Transport in interacting and disordered systems", Marburg, Germany, 2007. По результатам диссертации опубликовано 7 работ в ведущих отечественных и зарубежных журналах и 3 статьи в сборниках трудов конференций. Перечень опубликованных работ приведен в конце автореферата.

Структура диссертации

Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения и списка литературы. Она изложена на 157 страницах и содержит 84 рисунка и 6 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность проблемы исследования электронных свойств полимерных материалов, в частности, электропроводности тонких полимерных пленок в структурах Металл-Полимер-Металл.

В **главе 1** представлен обзор современных представлений о зарядовом транспорте в сопряженных допированных полимерах, а также указаны некоторые сферы их применения. Отмечено влияние количества молекул на положения низшей незанятой молекулярной орбитали (LUMO) и высшей занятой молекулярной орбитали (НОМО), т.е. на величину запрещенной зоны макромолекулы.

Глава 2 посвящена обзору наблюдаемых ранее эффектов проводимости в пленках несопряженных полимеров при допробивном напряжении в структурах М-П-М. Показано, что тонкие полимерные пленки в таких структурах могут демонстрировать высокую электропроводность металлического типа и проводить сверхпроводящий ток в структурах Сверхпроводник-Полимер-Сверхпроводник (С-П-С) при толщинах полимерных пленок порядка 1 микрона. В частности, рассмотрены эффекты проводимости, возникающие в пленках окисленного полипропилена под воздействием одноосного давления. Описан эксперимент, впервые установивший топологию проводящих каналов в полимере при переориентации молекул в слое контактирующего с ним жидкого кристалла в результате изменения потенциала на поверхности полимера. Подробно описан порядок проведения экспериментов, в которых через полимерные пленки протекал сверхпроводящий ток. Описаны эксперименты, демонстрирующие влияние внешних факторов на появление проводимости в полимерных пленках и величины сопротивления структур М-П-М. Такими факторами являются температура обработки полимерных пленок, воздействие на них механического давления, подаваемое на пленки напряжение, а также материал электродов. Обсуждены предложенные различные теоретические модели проводимости полимерных пленок.

Уделено внимание работам, в которых представлены экспериментальные данные и теоретические расчеты количества инжектированного заряда на локализованных состояниях в полимерах, а также представлена модель электризации полимерных пленок в результате контактов металл/полимер (модель Duke-Fabish). Отмечены эффекты влияния подложки на ориентацию полимерных цепей полимерных пленок. Обоснована актуальность исследования транспортных свойств через пленки несопряженных недопированных полимеров в структурах М-П-М.

В **главе 3** приведены объекты исследования (полимеры различного химического строения) и описана методика поставленных экспериментов. Полимерные пленки высаживались на металлические электроды из растворов методом полива. Толщины полимерных пленок контролировались с помощью интерференционного микроскопа. Исследование проводимости полимерных пленок в сэндвич-структурах М-П-М и С-П-С при постоянном токе в широком температурном диапазоне (430 – 1.8 К) проводилось двухзондовым методом в «нулевом» электрическом поле. Приведены схемы экспериментальных ячеек для исследования проводимости полимерных пленок в сэндвич-структурах М-П-М, где один из электродов является легкоплавким металлом. Описан метод измерения топографии поверхности и токового распределения полимерных пленок атомно-силовым микроскопом (АСМ). Описана методика экспериментов по исследованию проводимости полимерных пленок импульсным методом при подаче на структуры М-П-М допробивного напряжения. Описана методика измерения ориентационного порядка и термодинамической жесткости полимерных пленок методом двойного лучепреломления (ДЛП). Приведена методика измерения падения поверхностного потенциала полимерных пленок компенсационным методом. Описан метод исследования молекулярной подвижности полимеров - ядерная магнитная релаксация и метод определения микротвердости полимерных пленок.

В **главе 4** приведены результаты исследования проводимости тонких полимерных пленок.

Для полимеров разных классов были определены критические толщины пленок, меньше которых в них наблюдался эффект высокой проводимости при комнатной температуре. Данные по критическим толщинам проводимости полимерных пленок приведены в таблице.

Удельное сопротивление исследованных полимеров очень высокое (для полисилоксанимидов и полиимидов оно составляет 10^{18} Ом*м), однако критические толщины электропроводности для этих полимеров заметно отличаются (таблица). Эффект появления проводимости в тонких пленках высокоомных полимеров может объясняться тем, что на толщинах порядка сотен нанометров в значительной степени величины электропроводности полимерных пленок определяют факторы, связанные с количеством инжектированного заряда из металлических электродов, а также с молекулярным строением полимеров.

Критические толщины полимерных пленок, ниже которых пленки находились в проводящем состоянии. Прогрев пленок 1 час при температуре 100⁰С

Полимер	d, мкм
Полиэфирхинолин	≤ 0.2
ПИ(Р-СОД _п)	0.2
Полиамид 66	0.7
ПСИ-2	0.8
ПСИ-10	1.0
Полиамидин	1.0
ПСИ-20	1.3
Соль ПАК(Р-СОД _п)	1.3
ПАК(Р-СОД _п)	1.5
Полиазометин	1.5
Фторсодержащая ПАК	2.0
Полисиландифенилметан	2.5

Исследованные нами тонкие пленки недопированных несопряженных полимеров обладают высокой проводимостью в структурах М-П-М. Одинаковый ход температурных зависимостей сопротивления для структур Металл-Полимер-Металл и Металл-Металл (рис. 1), указывает на металлический тип их проводимости. В структурах Сверхпроводник-Полимер-Сверхпроводник проводимость может иметь или некоторые постоянные значения, или через полимерные пленки может протекать сверхпроводящий ток. Так, структура Sn-Полиамидин-Sn переходит в сверхпроводящее состояние при температуре близкой к переходу олова в сверхпроводящее состояние (3.72 К). Структура Nb-Полиамидин-Nb переходит в сверхпроводящее состояние при температуре ниже 3 К (для Nb критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние $T_c \sim 9.2$ К) (рис. 2). Различие в ходе температурных зависимостей сопротивления для структур Nb-Полиамидин-Nb и Sn-Полиамидин-Sn после перехода макроскопических (от ~0.2 до 2 см²) сверхпроводящих электродов в сверхпроводящее состояние связывается с образованием оксидной пленки на поверхности ниобия, увеличивающей сопротивление поверхности металла (по данным атомно-силовой микроскопии вольтамперные характеристики поверхности ниобия неомичны в интервале ±1 В).

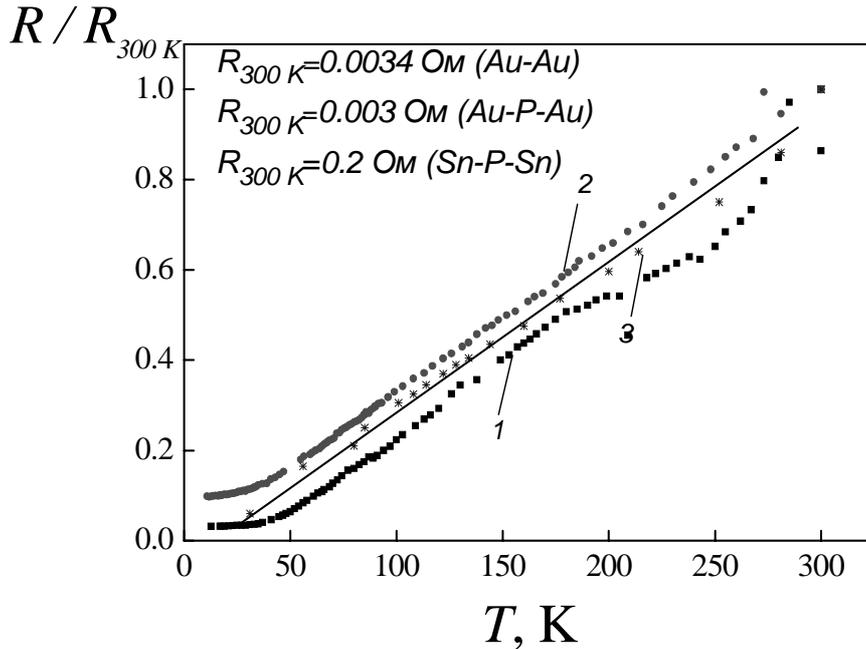


Рис. 1. Приведенные температурные зависимости сопротивления для структур: 1- Au-Au; 2- Au-Полиамидин-Au; 3- Sn-Полиамидин-Sn.

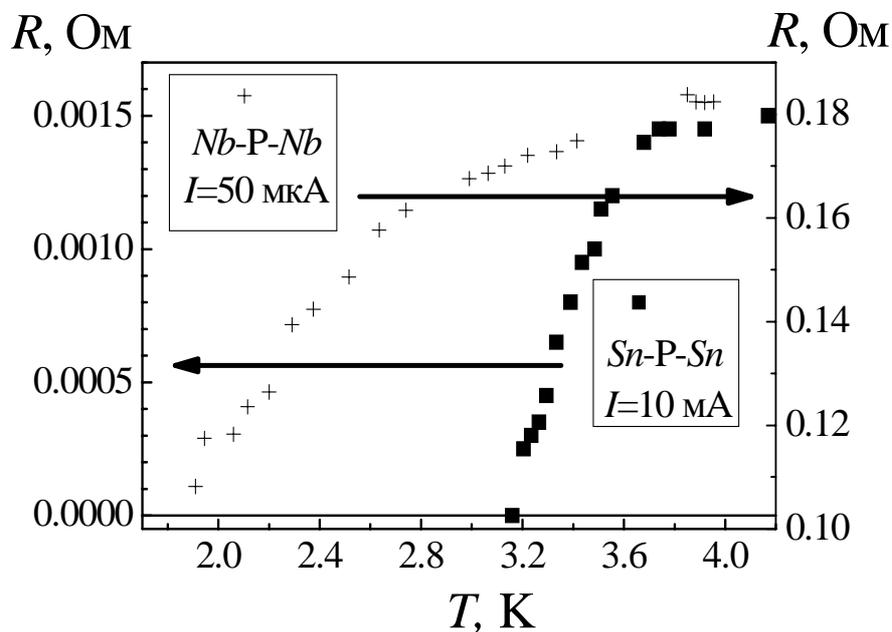


Рис. 2. Низкотемпературный характер сопротивления для структур С-П-С с тонкими пленками полиамидина на разных электродах: $T_c=3.72 \text{ K (Sn)}$; $T_c=9.3 \text{ K (Nb)}$.

Показано, что проводимость управляется эффектом электризации и зависит от количества заряда, принятого из металлических электродов.

Показано, что низкотемпературная зависимость проводимости пленок полиамидина зависит от площади контакта между электродом и поверхностью полимера (рис. 3).

Для структур С–П–С получена линейная зависимость критического тока I_c от температуры, что явно расходится с предсказанием теории Де-Жена для наведенной сверхпроводимости, которая предсказывает экспоненциальное уменьшение I_c с повышением температуры.

На рис. 4 показаны вольтамперные характеристики (ВАХ) в различных точках на поверхности полиамидина, полученные с помощью атомно-силового микроскопа методом растекания при комнатной температуре. Эксперименты показали, что в местах низкой проводимости полиамидин с толщиной ~ 1 мкм обратимо переключается в высокопроводящее состояние при достижении порогового напряжения $U \sim 4$ В, т.е. при величине напряженности поля меньше, чем напряженность пробоя $E_c \sim 10^6$ В/см. Были также обнаружены участки на полимерной пленке с высокой проводимостью, где соблюдался закон Ома. Важно отметить, что проводимость возвышенных участков была всегда выше, чем проводимость во впадинах рельефа (рис.5).

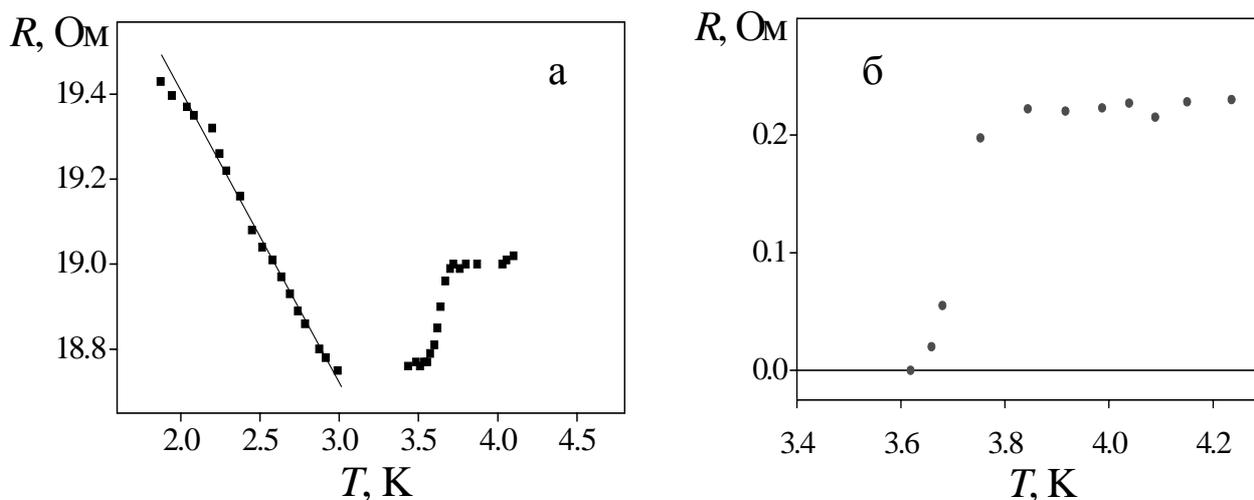


Рис. 3. Температурная зависимость сопротивления структуры Sn-Полиамидин-Sn толщиной 2 мкм, помещенной внутрь кольца-спейсера с внутренним диаметром 3-4 микрона (а) и с внутренним диаметром 360 мкм (б); $I = 0.02$ мА.

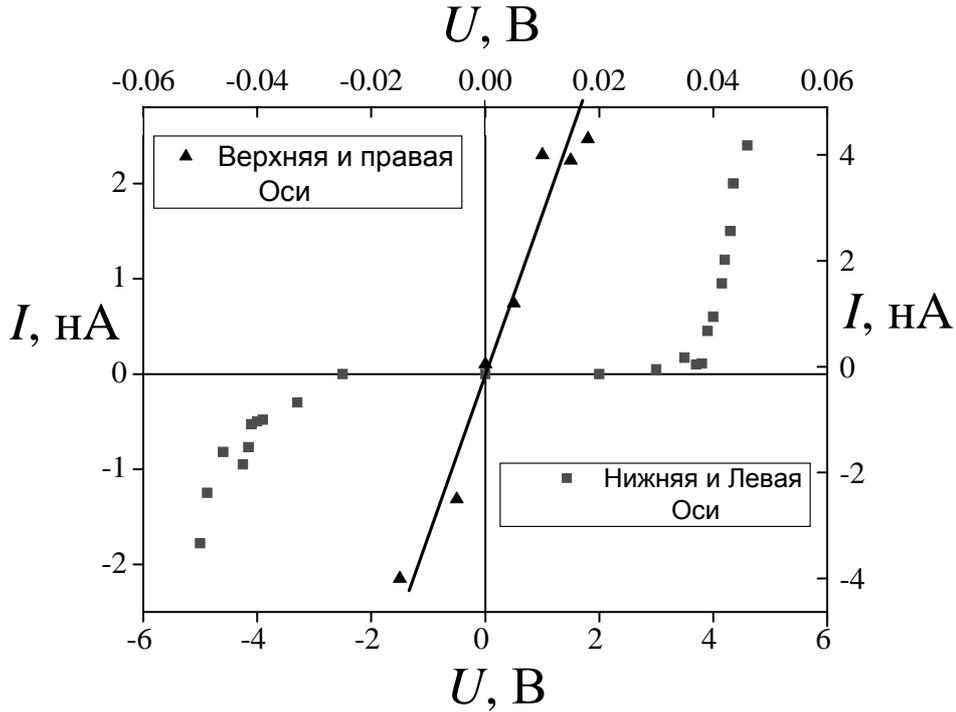


Рис. 4. Обратимое переключение тока и омический характер ВАХ в различных точках полимерной пленки, находящейся на золотой подложке.

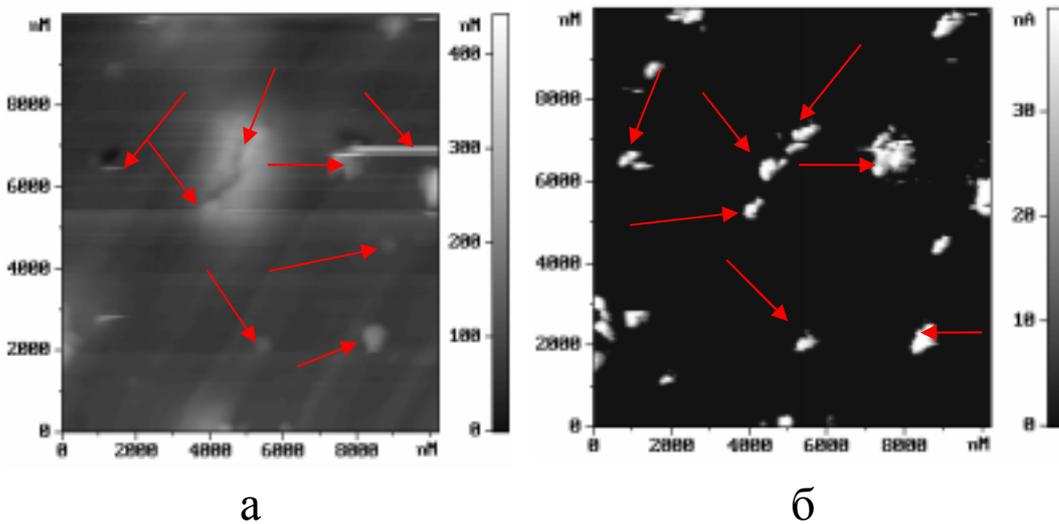


Рис. 5. Сопоставление топографии поверхности пленки полиамида толщиной 1 мкм, находящейся на золотой подложке, с силой тока, протекающего через тот же участок поверхности. Светлые пятна относятся к выпуклостям на поверхности (а), и к наибольшей силе тока (б) при напряжении на зонде 0.01 В.

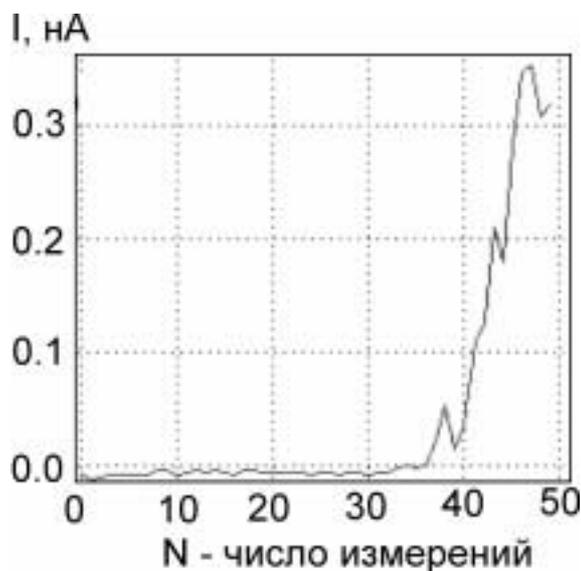


Рис. 6. Зависимость силы тока от числа измерений ВАХ с помощью атомно-силового микроскопа. Напряжение $U=0-300$ мВ, частота сканирования 1 Гц.

Вид вольтамперных характеристик, полученных для пленок полиамидина с помощью атомно-силового микроскопа, зависит от времени приложения сканирующего напряжения: после задержки во времени обнаружено переключение в проводящее состояние (рис. 6).

При исследовании токового распределения методом атомно-силовой микроскопии в допробивном электрическом поле установлено наличие зависимости плотности проводящих точек на поверхности полиамидина от работы выхода электрона из металла подложки при одинаковой толщине пленки. Так, максимальная плотность проводящих точек наблюдалась, когда полиамидин был высажен на подложки из *Cu*, *Au*, *Fe* и *Sn*, для которых работа выхода электрона находится в интервале 4.3 - 4.5 эВ. Точек с высокой проводимостью практически не наблюдалось на поверхности полимерной пленки, когда пленки полиамидина были высажены на подложки из *Ir* (работа выхода = 4.7 эВ), *Pt* (работа выхода = 5.32 эВ), *p-Ge* и *In* (работа выхода = 3.8 эВ). Максимальный интегральный ток (определялся как площадь под токовыми профилями, исключая величину шумового тока, что отражало интегральную величину тока по срезу для каждой структуры Металл-Полиамидин-АСМ зонд) наблюдался в том случае, когда полиамидин был нанесен на оловянную подложку. На рис. 7 по оси ординат отложено отношение интегральной величины тока для пленок полиамидина на *Au*, *Sn*, *In*, *Pt* (I_{int}) к интегральной величине тока пленок полиамидина на олове (I_{int0}), а по оси абсцисс работа выхода электрона из *Au*, *Sn*, *In*, *Pt*. Как видно из рис. 7, минимальный интегральный ток, и, следовательно, минимальная проводимость наблюдается в случаях, когда полиамидин нанесен на *In* и *Pt*. Т.к. исследовались полимерные пленки одинаковой толщины, можно полагать, что эффект возникновения проводимости в полиамидине обусловлен эффектом его электризации контактирующим с ним металлом.

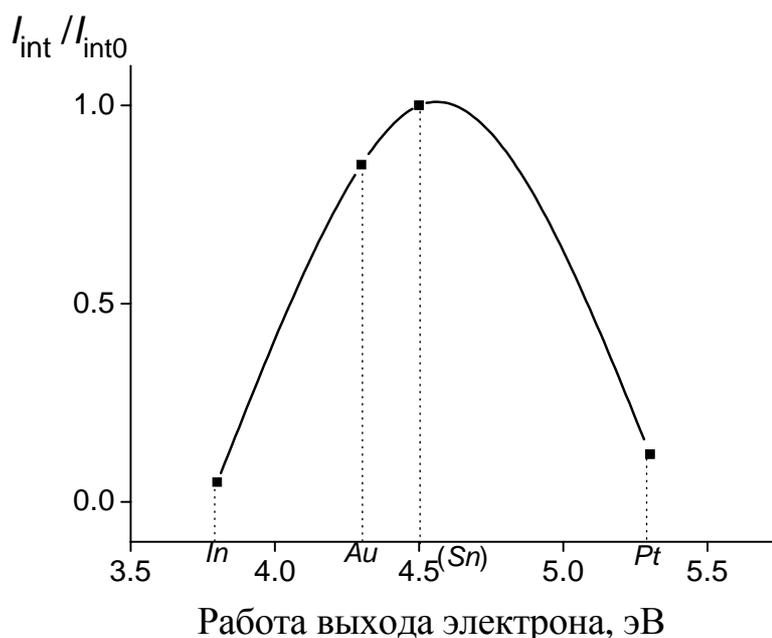


Рис. 7. Зависимость приведенной интегральной проводимости пленки полиамидина от величины работы выхода электрона в вакуум из металла.

Высокопроводящее состояние пленок полиамидина наблюдали не только в сэндвич-структурах, но и в планарных структурах (Au-Полиамидин-Au) с зазором 1.3 мкм.

В работе представлены результаты исследования обратимого эффекта переключения в допробивном электрическом поле при импульсной подаче напряжения на полимерные пленки. Обнаружена способность некоторых полимерных пленок переключаться обратимо, для других – наблюдалось только необратимое переключение из высокоомного в низкоомное состояние. Сделана попытка связать это явление с молекулярной структурой полимеров: для гибкоцепных полимеров характерно только необратимое переключение, для жесткоцепных может наблюдаться также и обратимое переключение в некоторых точках полимерной пленки.

Неравновесные эффекты переключения полимерных пленок в проводящее состояние также наблюдали при изменении характера контактирования полимерной пленки с верхним электродом. Так, максимальные толщины пленок (на примере полисилоксанимида ПСИ-20), при которых в них наблюдается проводимость в структурах М-П-М, при замене простого контакта на длительный скользящий составляют около 12 мкм. Зависимость проводимости от типа контактирующего металла, характера контактирования и площади контакта металл/полимер объясняется различной степенью электризации полимера металлом. При прекращении скользящего контакта проводимость в таких пленках исчезала в течение нескольких секунд. Все эти эксперименты однозначно указывают на то, что существует прямая связь между эффектами электризации полимера, с одной стороны, и возникновением высокопроводящего состояния, с другой.

В главе 5 описаны эксперименты по сравнению кинетической гибкости макромолекул полисилоксанимидов и полиамидина методом ядерной магнитной релаксации. Приведены температурные зависимости времен спиновой релаксации расплавов полиамидина с низкомолекулярными бисфенолами. Оценивается эффект влияния различных по реакционной способности бисфенолов на изменение гибкости макромолекул, а также на проводимость тонких пленок полиамидина.

Обнаружена связь между максимальными толщинами полимерных пленок, при которых полимерные пленки находятся в высокопроводящем состоянии в структурах М-П-М в «нулевом» электрическом поле, и величинами коэффициентов микротвердости соответствующих полимеров.

Описаны эксперименты, в которых приводятся данные температурных зависимостей сопротивления пленок полиамидина, полученных на воздухе и в вакууме в температурном диапазоне 20 – 170⁰С. Сопротивление в системе Sn-Полиамидин-Sn в вакууме мало изменяется в результате изменения температуры, тогда как температурные зависимости сопротивления пленок полиамидина, полученные на воздухе, демонстрируют резкий скачок сопротивления при достижении температур 130-140⁰С, при которых могут начинаться процессы окисления в полимере, ведущие к сшивкам и уменьшению подвижности макромолекулярных цепей.

На примере полисилоксанимидов с различным числом гибких силоксановых звеньев в мономерном звене описано влияние гибкости полимерных цепей на процессы релаксации неравновесного заряда, инжектированного коронным разрядом. Скорости релаксации заряда были получены Кельвин-методом по изменению поверхностного потенциала пленок во времени. При толщинах полисилоксанимидных пленок около одного микрона, релаксация заряда происходила настолько быстро, что релаксационные кривые снять не удавалось, что нами связывается с возникновением в полимере высокопроводящих каналов. Введение в полисилоксанимид (ПСИ-20) наполнителей – керамических нанотрубок, искусственно повышающих жесткость макромолекулярных цепей, позволяло получить релаксационные зависимости и для одномикронных пленок. Это указывает на важный вклад гибкости макромолекул в процесс возникновения высокопроводящего канала в полимерной матрице.

Методом двойного лучепреломления обнаружено, что в пленках полисилоксанимидов отсутствует преимущественная ориентация макромолекулярных цепей относительно друг друга (значения параметра ориентационного порядка $S_0 \approx -0.007$), также как и относительно подложек (рис. 8), представляющих собой стеклянные пластинки и стеклянные пластинки с напыленным золотым покрытием. Начальный наклон зависимости коэффициента поверхностного ДЛП V от толщины пленок ПСИ-20 на золотой подложке практически совпадает с начальным наклоном зависимости V от толщины пленок ПСИ-20 на стеклянной подложке. Это обстоятельство говорит о том, что на ориентационные эффекты молекулярных цепей в поверхностных слоях природа подложки не влияет.

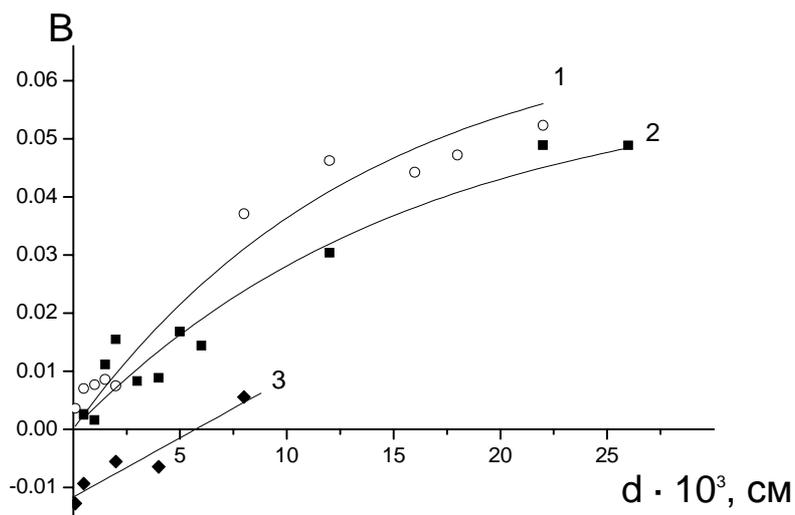


Рис. 8. Зависимость коэффициента B поверхностного ДЛП пленок ПСИ-2 (кривая 1), ПСИ-20 (кривая 2) на стеклянной подложке и ПСИ-20 (кривая 3) на золотой подложке.

Полученные нами экспериментальные результаты наиболее полно согласуются с подходом, представленным в [3], который можно сформулировать следующим образом. Для возникновения проводящих каналов в полимерной пленке необходимо создать инжекцию заряда в полимер. Согласно [3] инжектированный заряд, находящийся на локализованных состояниях, создает вокруг себя электрическое поле большой напряженности. Например, на расстоянии 5 \AA электрон создает поле с напряженностью $\sim 2 \cdot 10^9 \text{ В/м}$. Если какая-либо макромолекула находится при такой напряженности, то возможно сближение уровней НОМО и LUMO макромолекулы вплоть до их перекрывания. В этом случае мгновенно появляются носители тока из НОМО и свободная зона из LUMO, что дает возможность возникновения проводящих каналов в полимерной пленке. Основанием для этого являются результаты экспериментов, где исследовалась проводимость отдельных молекул в сильном электрическом поле [4, 5, 6]. При этом максимальная толщина полимерной пленки, на которой возможна проводимость, определяется как количеством инжектированного заряда на локализованные состояния, так и способностью макромолекул к сближению, т.е. их гибкостью.

Из модели [3] также следует, что металлической проводимости в структурах М-П-М при понижении температуры не может быть в том случае, если полимер не диэлектрик, а имеет какую-либо конечную проводимость. Наш эксперимент подтвердил, что при наличии исходной проводимости в одной из разновидностей полиэфирхинолина наблюдается рост сопротивления с понижением температуры в структурах М-П-М.

В **главе 6** приведены результаты исследования автоэлектронной эмиссии из тонких полимерных пленок, нанесенных на плоские металлические катоды.

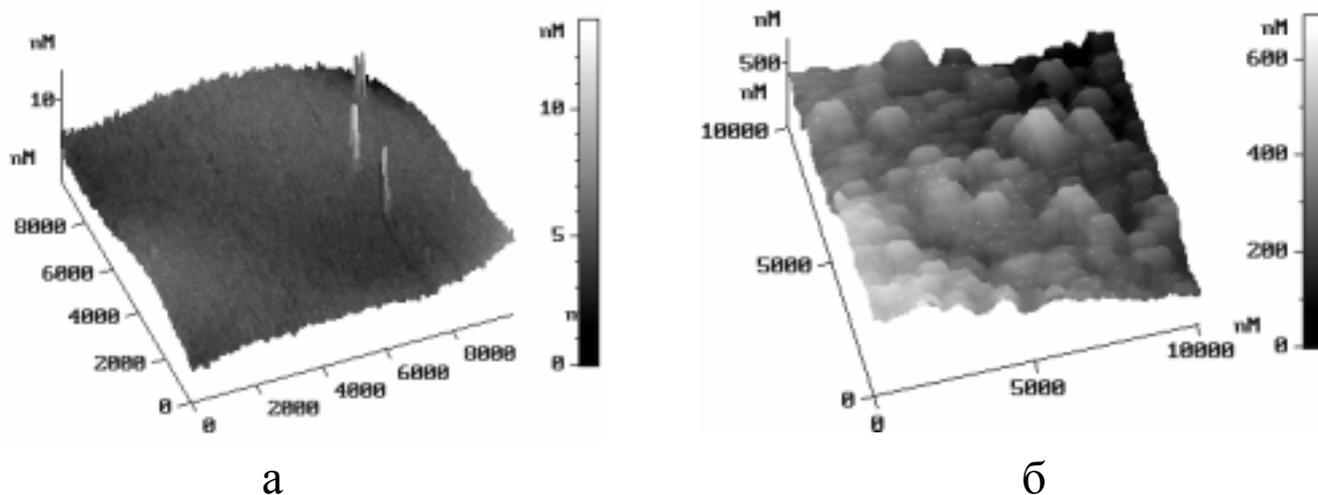


Рис. 9. Топография поверхности тонкой полимерной пленки ПСИ-20 до (а) и после (б) автоэлектронной эмиссии (напряженность поля 4-8 кВ/мм).

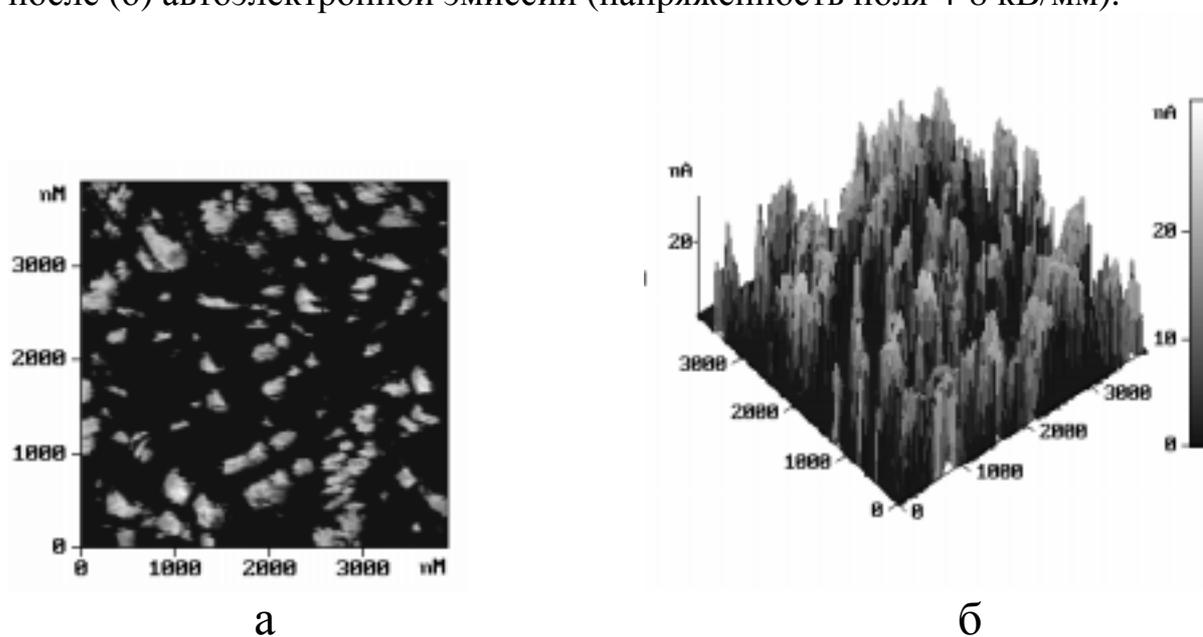


Рис. 10. Токовая топография поверхности полимерной пленки полисилоксанимида ПСИ-20 после автоэлектронной эмиссии: а - одномерное изображение; б – двухмерное изображение; напряжение на АСМ зонде - $U = 0.1$ В. Светлые участки поверхности являются проводящими.

Методом атомно-силовой микроскопии показано, что после автоэлектронной эмиссии из одномикронных пленок полисилоксанимида (ПСИ-20) и полиамидина, нанесенных на плоские катоды из *Mo* и *Nb* появляется большое количество выпуклостей (высотой до 600 нм) на поверхности полимерных пленок, в то время как до автоэлектронной эмиссии поверхности были более гладкие (рис. 9, а,б). Исследование топографии тока показало, что выпуклости обладают высокой проводимостью (рис. 10).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ.

1. Установлено, что тонкие пленки несопряженного недопированного полиамидина в структурах Металл-Полимер-Металл являются электропроводящими в широком диапазоне температур (от 1.8 до 430 К). При определенных условиях через пленки полиамидина в структурах Сверхпроводник-Полиамидин-Сверхпроводник можно наблюдать протекание сверхпроводящего тока.
2. Впервые в несопряженном и недопированном полимере - полиамидине с помощью атомно-силового микроскопа получена токовая топография, из которой следует, что на поверхности полимерной пленки имеются высокопроводящие точки при напряженности электрического поля меньше пробивной, $E < E_{\text{проб}}$, подчиняющиеся омической проводимости, а также точки с обратимым эффектом переключения в высокопроводящее состояние. При этом, наибольшие по величине токи наблюдаются в местах, выступающих над поверхностью полимерной пленки.
3. На примере полиамидина показано, что низкотемпературная зависимость проводимости структуры Металл-Полимер-Металл зависит от площади контакта между металлом и полимером на интерфейсной границе металл/полимер.
4. Показано, что на эффект проводимости тонких пленок полиамидина оказывает влияние работа выхода металлов электродов в структурах Металл-Полимер-Металл.
5. Установлено влияние гибкости макромолекул исследованных полимеров на проводимость тонких пленок несопряженных и недопированных полимеров в структурах Металл-Полимер-Металл. Увеличение гибкости макромолекул повышает критическую толщину полимерных пленок, при которой пленки находятся в высокопроводящем состоянии в слабом электрическом поле в структурах Металл-Полимер-Металл.
6. Возникновение высокопроводящих каналов в полимерной матрице объясняется исчезновением запрещенной зоны макромолекул в достаточно сильном внутреннем электростатическом поле, обусловленном эффектом электризации, а также соответствующей надмолекулярной структурой.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Бобашова А.С, Дудкина М.М., Николаева М.Н. *Образование водородных связей в системе полиамидин-низкомолекулярные бисфенолы*// Журнал прикладной химии.-2002.-№9.-С. 5533-5539.
2. Николаева М.Н., Осадчев А.Ю., Дудкина М.М., Теньковцев А.В. *Нековалентные взаимодействия в системе полиамидин-низкомолекулярный бисфенол*/ Материалы X Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем», 2003, Яльчик, Россия, с. 90-94.
3. Николаева М.Н., Власова Е.Н., Дудкина М.М., Теньковцев А.В. *Особенности взаимодействия полиамидина с низкомолекулярными бисфенолами*// Высокомолекулярные соединения. Сер. А.-2004.-№ 12.-С. 2014-2018.

4. Ionov A.N., Popov E.O., Svetlichnyi V.M., Nikolaeva M.N., Pashkevich A.A. *Field emission from polymer films*// IVNC 2004: Technical Digest of the 17th International Vacuum Nanoelectronics Conference: 11-16 July, 2004, Ray and Maria Stata Center, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, USA, pp. 276-277.
5. Николаева М.Н., Осадчев А.Ю. *Надмолекулярное строение системы полиамидин-бисфенол*// Журнал прикладной химии.-2005.-т. 78.-вып. 4.-С. 619-622.
6. Ionov A.N., Popov E.O., Pashkevich A.A., Nikolaeva M.N., Svetlichnyi V.M. *Field Emitter Polymer Array Technology for Vacuum Electronics*// Technical digest of the 18th International Vacuum Microelectronics Conference: IVNC 2005: 10-14, July, 2005, St. Catherine's College, Oxford, UK, pp. 196-197.
7. Rentzsch R., Ionov A.N., Nikolaeva M.N., Dunaevskii M.S. *Spreading resistance microscopy study of polyamidine thin film*// Physica Status Solidi (b).-2006.-V. 243.-№ 2.-P. 275-279.
8. Ionov A.N., Popov E.O., Svetlichnyi V.M., Nikolaeva M.N., Pashkevich A.A. *Field emission from metal/polymer construction*// Surface and Interface Analysis.- Wiley InterScience.- 2007.-№ 39.-iss. 2-3.-P. 159-160.
9. Грищенко А.Е., Худякова О.В., Михайлова Н.А., Губарев А.С., Ионов А.Н., Николаева М.Н., Светличный В.М. *Исследование молекулярных характеристик и структуры поверхностных слоев полисилоксанимидов*// Высокомолекулярные соединения. Сер. А.-2007.-№5.-С. 813-819.
10. Ionov A.N., Nikolaeva M.N., Rentzsch R. *Supercurrent through a polyamidine film*// Physica C.-2007.-V. 460-462.-Part 1.-P. 641-642.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ениколопян Н.С., Груздева С.Г., Галашина Н.М., Склярова Е.И., Григоров Л.Н. Измерение электрических свойств сверхтонких полимерных слоев// Доклады АН СССР.- 1985.- Т. 283.-С. 1404-1408.
2. Архангородский В.М., Ионов А.Н., Тучкевич В.М., Шлимак И.С. Сверхвысокая проводимость при комнатной температуре в окисленном полипропилене// Письма в ЖЭТФ.- 1990.-Т. 51.-№ 1.-С. 56-73.
3. Rentzsch R., Ionov A.N. Models for Transport Properties Polymer Thin Films// "Transport in Interacting Disordered Systems", Marburg, Germany, August 6-10, 2007.
4. Duke C.B. and Fabish T.J. Charge-induced relaxation in polymers// Phys. Rev. Lett.-1976.-V. 37.-№ 16.-P. 1075-1078.
5. Basch H., Ratner M.A. Molecular binding at gold transport interfaces// J.Chem Phys.-2004.- V. 120.- № 12.-P. 5761-5770.
6. Mahapatro A.K., Agrawal R., Ghosh S. Electric-field-induced conductance transition in 8-hydroxyquinoline aluminum (Alq₃)// J. Appl. Phys.-2004.-V. 96.-№ 6.-P. 3583-3585.