

ОСОБЕННОСТИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПРОВОДИМОСТИ И МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЯ ИОННО-ОБЛУЧЕННОГО ПОЛИАНИЛИНА НА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СТОРОНЕ ПЕРЕХОДА МЕТАЛЛ-ДИЭЛЕКТРИК

© А.Н.Алешин, Н.Б.Миронков, Р.Б.Канер

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
(Поступила в Редакцию 24 апреля 1996 г.)

Исследована низкотемпературная проводимость и магнитосопротивление облученных ионами Ag^+ пленок сопряженного полимера-полианилина на металлической стороне перехода металл-диэлектрик. Установлено, что для исследованных образцов с характерным отношением $R(1.9\text{ K})/R(300\text{ K}) \sim 1.2$ температурная зависимость слоевого сопротивления при $T > 20\text{ K}$ описывается законом $R(T) \sim T^{-1}$, а при $T < 15\text{ K}$ — законом $\Delta R(T)/R(T_0) \sim -\lg T$. Обнаружено, что для наиболее сильно облученных образцов при $T < 20\text{ K}$ знак температурного коэффициента сопротивления (ТКС) меняется с отрицательного на положительный, а при $T < 1.6\text{ K}$ происходит обратная смена знака ТКС. Магнитосопротивление исследованных образцов при $T > 1\text{ K}$ положительно как в продольных, так и в поперечных магнитных полях. При этом $\Delta R(H, T)/R(0, T) \sim H^2$ и $\lg H$ в слабых и сильных полях соответственно. Для наиболее проводящих образцов при $T < 1\text{ K}$ обнаружено отрицательное магнитосопротивление в слабых поперечных магнитных полях. Наблюдаемые особенности проводимости и магнитосопротивления объясняются совместным проявлением эффектов слабой локализации и электрон-электронного взаимодействия в квазидвумерной неупорядоченной системе.

Полианилин является одним из наиболее перспективных проводящих сопряженных полимеров благодаря своей высокой стабильности как в исходном, так и в легированном состояниях [1,2]. Легированные обычным методом — протонированием в кислотах — пленки полианилина характеризуются, как правило, активационным механизмом низкотемпературного транспорта. Существенный прогресс в этой области был достигнут в последние годы при легировании полианилина в сульфокамфарной кислоте ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}$) [3], что привело к увеличению проводимости до 400 S/cm и позволило исследовать переход металл-диэлектрик (ПМД) в такой системе [4]. Другим эффективным методом увеличения проводимости полимеров, и в частности полианилина, является облучение ускоренными ионами [5,6], что позволило нам получить модифицированные слои полианилина с проводимостью, достигающей на металлической стороне ПМД значений 800 S/cm [7].

Было установлено, что эффекты слабой локализации (СЛ) и электрон-электронного взаимодействия (ЭЭВ) [8,9] оказывают су-

щественное влияние на низкотемпературную проводимость ионно-облученных полимеров, как сопряженных [7], так и несопряженных [10]. Однако обнаруженный нами ряд особенностей в температурной зависимости проводимости и магнитосопротивления облученного ионами полианилина на металлической стороне ПМД не нашел своего объяснения в рамках теории СЛ для трехмерных неупорядоченных систем. Как известно, в неупорядоченных системах, толщина d которых не превосходит характерных длин $L_\varphi = (D\tau_\varphi)^{1/2}$ и $L_T = (D\hbar/T)^{1/2}$, проходящих электроном за время релаксации фазы волновой функции τ_φ (D — коэффициент диффузии) в области низких температур эффекты СЛ и ЭЭВ должны приводить к логарифмическому росту сопротивления при понижении температуры. Магнитное поле, перпендикулярное поверхности такой квазидвумерной системы, должно приводить к подавлению СЛ и появлению отрицательного магнитосопротивления [8,9,11–14].

Целью настоящей работы является исследование низкотемпературной проводимости и магнитосопротивления облученного ионами полианилина на металлической стороне ПМД в диапазоне температур 300–0.6 К и магнитных полей до 3 Т и выяснение влияния эффектов СЛ и ЭЭВ на низкотемпературный транспорт в такой системе.

1. Образцы и методика эксперимента

Нами исследовались пленки полианилина в эмеральдин-окисленном состоянии, полученные химическим окислением анилина в соляной кислоте [7,15]. Свободные пленки полианилина толщиной до $40 \mu\text{m}$ облучались на установке ИЛУ-4 ионами Ag^+ с энергией 90 keV и дозами $10^{15} - 3 \cdot 10^{17} \text{ ions/cm}^2$. Температура образцов при облучении поддерживалась ниже 240°C — температуры термодеструкции для полианилина. Толщина и профиль модифицированного слоя оценивались по стандартной методике, основанной на программе TRIM [16]. При указанных параметрах облучения рассчитанная толщина проводящего слоя не превышала 1000 \AA . Контакты к образцам для низкотемпературных измерений выполнялись в планарной геометрии напылением золотых площадок, к которым серебряной пастой крепились серебряные провода. Проводимость измерялась на постоянном токе четырехзондовым методом в интервале температур 300–1.9 К в криостате ^4He , а в области температур 2.0–0.6 К — в криостате ^3He , а также на переменном токе в области частот $3 \cdot 10^5 - 4 \cdot 10^7 \text{ Hz}$ в интервале температур 300–77 К.

Измерения магнитосопротивления проводились в интервале температур 4.2–0.6 К при помощи сверхпроводящего соленоида с магнитным полем до 2.7 Т. Магнитное поле прикладывалось как параллельно, так и перпендикулярно поверхности исследуемых образцов. Рассеиваемая на образцах мощность составляла $10^{-6} - 10^{-7} \text{ W}$, погрешность при измерении сопротивления не превышала 0.01%.

2. Экспериментальные результаты

На рис. 1 приведены зависимость слоевого сопротивления R_\square и рассчитанная на ее основе (при $d = 1000 \text{ \AA}$) зависимость проводимости при комнатной температуре $\sigma(300 \text{ K})$ от дозы облучения ионами Ag^+ для исследованных пленок полианилина. Видно, что с ростом дозы

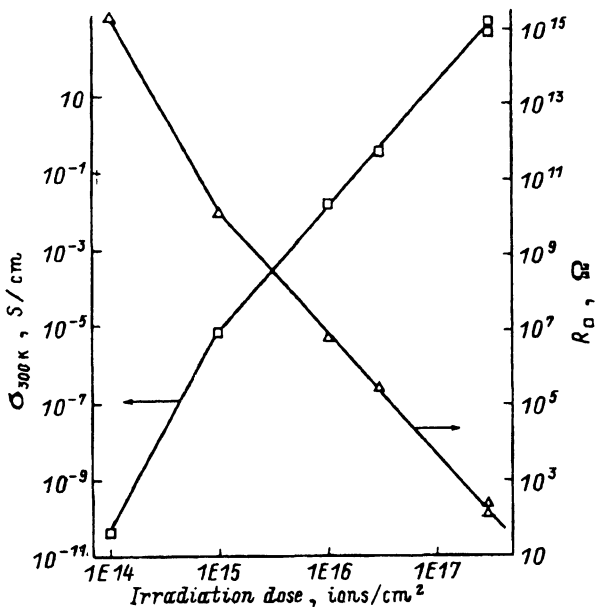


Рис. 1. Дозовая зависимость слоевого сопротивления R_{\square} и проводимости при 300 К σ_{300K} облученных ионами Ag^+ пленок полианилина.

облучения проводимость при комнатной температуре увеличивается более чем на 12 порядков, достигая при дозе $3 \cdot 10^{17}$ ions/cm² значений 500–800 S/cm. На металлической стороне ПМД нами исследовались две группы образцов, облученных при одной дозе ($3 \cdot 10^{17}$ ions/cm²), но при различных температурах подложки (первая группа — $200 \pm 10^\circ C$, вторая группа — $230 \pm 10^\circ C$), не превышающих температуры термической деструкции для полианилина. В дальнейшем мы будем анализировать свойства только двух образцов (по одному из каждой группы), обозначенных как образец № 1 (первая группа) и образец № 2 (вторая группа). Металлический характер образцов подтверждается как довольно слабой температурной зависимостью $R(T)$, характеризующейся малым отношением $R(1.9 K)/R(300 K) = 1.08-1.07$ (рис. 2), так и относительно небольшим (менее 10%) изменением R_{\square} в диапазоне частот $3 \cdot 10^5 - 4 \cdot 10^7$ Hz и температур 300–77 K (вставка к рис. 2). Как следует из рис. 2, 3, для обеих групп образцов величина R_{\square} монотонно возрастает при понижении температуры от 300 до 20 K по закону $R(T) \sim T^{-1}$, при этом существует температура T_0 , ниже которой начинает выполняться закон $\Delta R(T)/R(T_0) = -\lg T$. Так, для образца № 1 $T_0 = 15$ K, а для образца № 2 — $T_0 = 1.6$ K. Следует отметить, что для наиболее сильно облученного образца № 2 при $T = 20$ K наблюдается особенность в $R(T)$, приводящая к смене знака температурного коэффициента сопротивления (ТКС) с отрицательного, характерного для «грязных» металлов, на положительный, характерный для нормальных металлов. Однако при понижении температуры при $T \sim 1.6$ K происходит обратная инверсия знака ТКС. Исследование магнитосопротивления как в продольном H_{\parallel} , так и в поперечном H_{\perp} магнитных

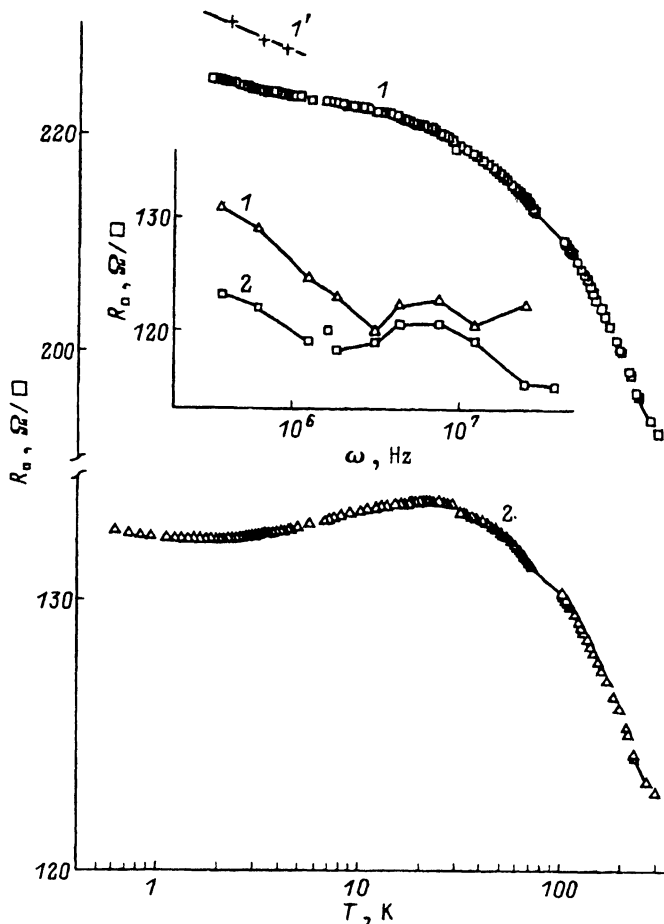


Рис. 2. Зависимость R_{\square} от $\lg T$ для образцов № 1 (1) и 2 (2).

1' — зависимость R_{\square} от $\lg T$ для образца № 1 при $H = 2.7$ Т. На вставке — зависимость R_{\square} от частоты ω для образца № 2 при температурах $T = 300$ (1) и 77 К (2).

полях показало, что в обоих случаях для всех образцов при $T > 1$ К наблюдается положительное магнитосопротивление (ПМС) (рис. 4, 5), при этом в слабых полях, когда $g\mu H < kT$, $\Delta(H, T)/R(0, T) = H^2$, а в сильных полях — при $g\mu H > kT$ $\Delta R(H, T)/R(0, T) \sim \lg H$. Как видно из рис. 5, при $T \leq 4.2$ К в слабых магнитных полях для исследованных образцов наблюдается небольшая анизотропия ПМС (МС в продольном магнитном поле примерно в 2 раза выше, чем в поперечном), что, возможно, связано с влиянием отрицательного магнитосопротивления (ОМС), обусловленного локализационным вкладом. Действительно, при более низких температурах ($T < 1$ К) в слабых поперечных магнитных полях для образца № 2 было обнаружено ОМС, возрастающее с понижением температуры при $H < 0.2$ Т как $\Delta R(H, T)/R(0, T) = -H^2$ (рис. 6). Как видно из рис. 2, зависимость $\Delta R(T)/R(T_0) = -\lg T'$ выполняется и при приложении магнитного поля 2.7 Т, однако наклон ее возрастает.

3. Обсуждение результатов

Наблюдаемая в облученном ионами полианилине при $T > 20$ К зависимость $R(T) \sim T^{-1}$ указывает на то, что исследованные образцы находятся непосредственно вблизи точки ПМД, где, согласно теории для трехмерных неупорядоченных систем [17], должна наблюдаться степенная зависимость $R(T)$. Переход к зависимости $\Delta R(T)/R(T_0) = -\lg T$ для образца № 1 при температуре $T < 15$ К и образца № 2 при $T < 1.6$ К (после двойной смены знака ТКС) может быть связан с переходом к квазидвумерному характеру проводимости в исследуемой системе.

Действительно, несмотря на то что формально облученные ионами пленки полианилина не могут быть отнесены к двумерным системам, так как глубина разупорядоченного слоя $d \sim 1000 \text{ \AA}$ заведомо превышает длину $L_\varphi = (D\tau_\varphi)^{1/2}$, температурная зависимость сопротивления при низких температурах, как следует из рис. 2, 3, согласуется с теоретическими результатами для двумерных систем при совместном проявлении эффектов СЛ и ЭЭВ, которые предсказывают зависимость [8,9,11-14]

$$\Delta R(T)/R(T_0) = -(e^2/2\pi^2\hbar)R_\square(\alpha p + \gamma) \ln(T/T_0), \quad (1)$$

где $\Delta R(T) = R(T) - R(T_0)$ и R_\square — сопротивление квадрата поверхности пленки при температуре T_0 , α , p , γ — численные параметры, отражающие вклады эффектов СЛ (αp) и ЭЭВ (γ). Температурная зависимость частоты сбоя фазы волновой функции $\tau_\varphi^{-1} \sim T^p$ определяет значения p и зависит от преобладающего механизма рассеяния, размерности системы d и степени разупорядочения. Так, в случае

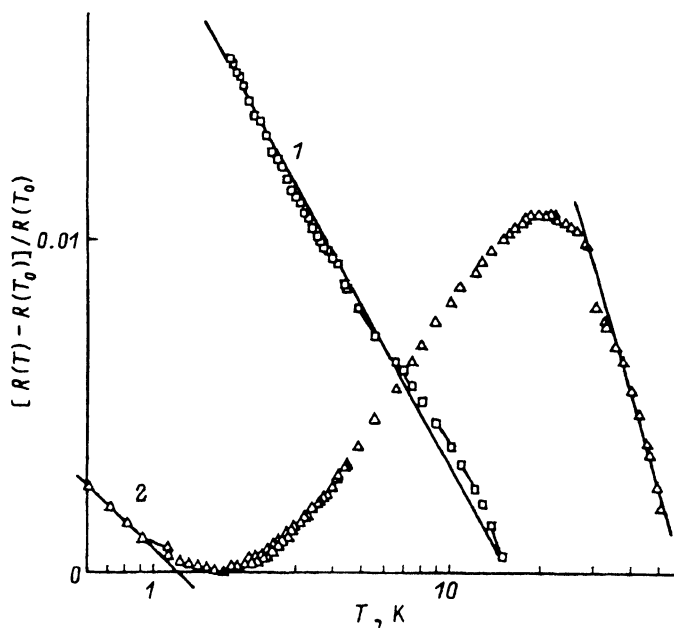


Рис. 3. Зависимость $[R(T) - R(T_0)]/R(T_0)$ от $\lg T$ для исследованных образцов. 1 — образец № 1, 2 — № 2.

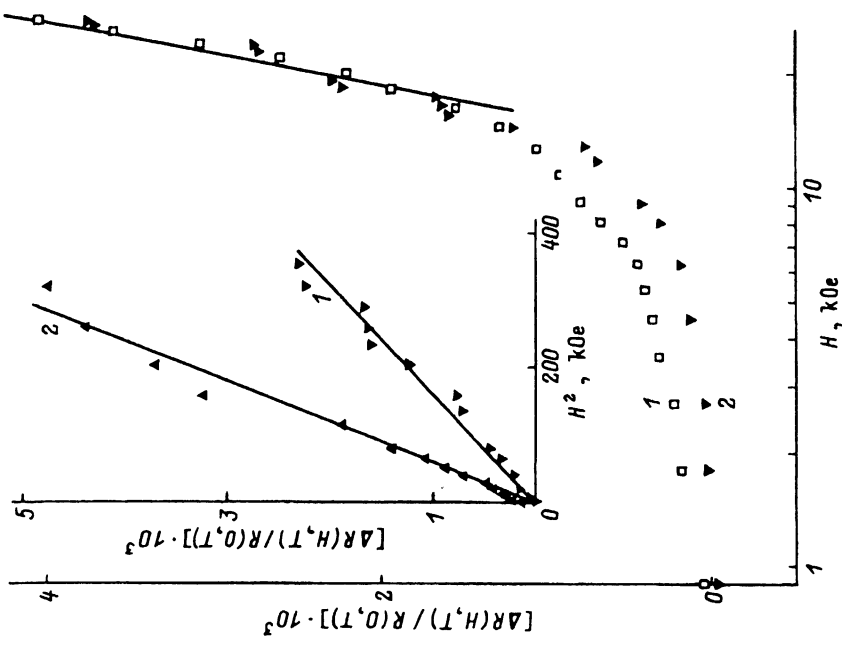


Рис. 5. Зависимость $\Delta R(H, T)/R(0, T)$ от $\lg H$ для образца № 1 при 4.2 К в продольном (1) и в поперечном (2) магнитном полях. На вставке — зависимость $\Delta R(H, T)/R(0, T)$ от H^2 в слабом поперечном магнитном поле; $T(K)$: 1 — 4.2, 2 — 2.2.

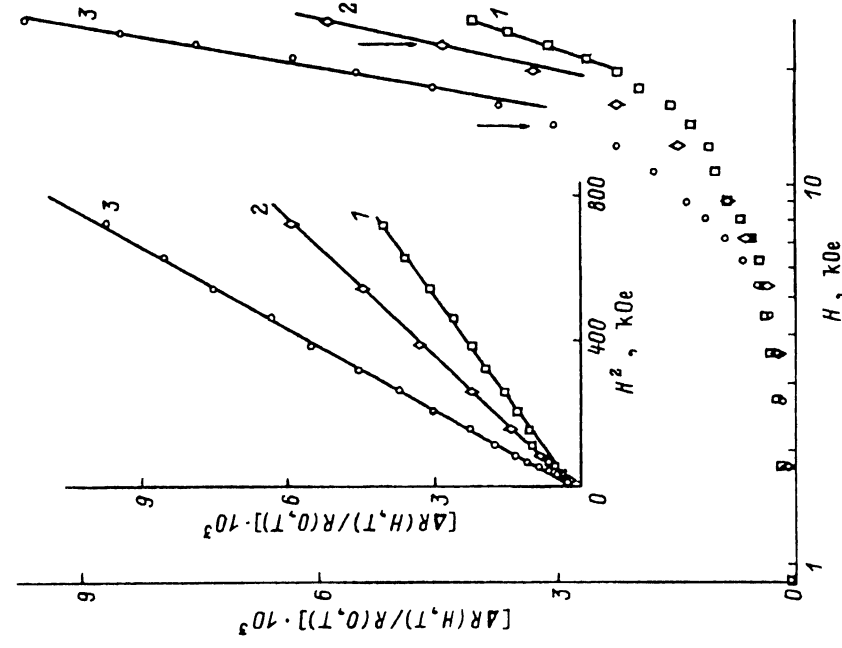


Рис. 4. Зависимость $\Delta R(H, T)/R(0, T)$ от $\lg H$ для образца № 1 в продольном магнитном поле при различных температурах. Стрелками указаны значения H , при которых $d\mu H/kT = 1$. На вставке — зависимость $\Delta R(H, T)/R(0, T)$ от H^2 в слабом продольном магнитном поле при тех же температурах.

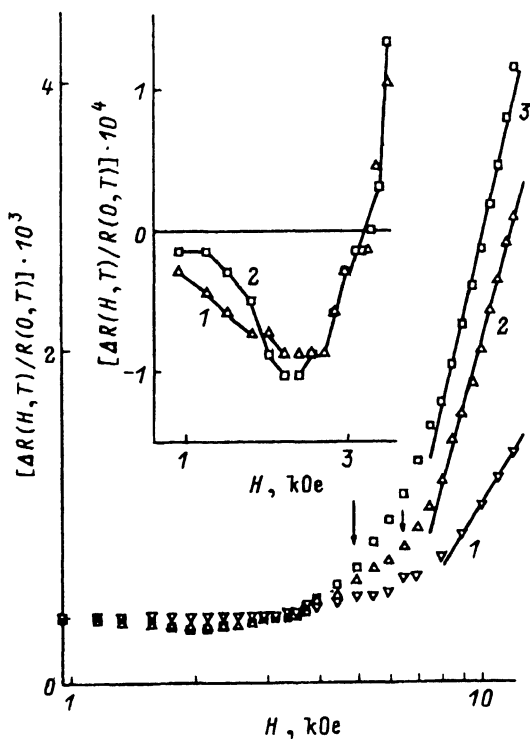


Рис. 6. Зависимость $\Delta R(H, T)/R(0, T)$ от $\lg H$ для образца № 2 при различных температурах.
 T (К): 1 — 1.88, 2 — 1.22, 3 — 0.61. На вставке — отрицательное магнитосопротивление в слабом поперечном магнитном поле; T (К): 1 — 0.89, 2 — 0.61.

электрон-электронного рассеяния $p = d/2$ для «грязных» металлов и $p = 2$ для нормальных металлов независимо от размерности системы [8,18]; в случае электрон-фононного рассеяния значения p меняются от 2 до 4 [8,14]. Величина α определяется временами неупругого рассеяния τ_i , рассеяния на парамагнитных примесях τ_s , спин-орбитального рассеяния τ_{so} (τ_s и τ_{so} не зависят от температуры) и, в частности, при $\tau_i \ll \tau_s, \tau_{so}$, $\alpha = 1$. Величина γ в случае слабого экранирования принимает значения, близкие к единице [12].

Для исследуемых нами образцов № 1 и 2 коэффициенты $(\alpha p + \gamma)$ в формуле (1) составили 2.54 и 2.073 соответственно. В случае слабого экранирования и при $\tau_i \ll \tau_s, \tau_{so}$ получаем $p = 1.54$ и 1.073 — значения, близкие к единице (величине, характерной для электрон-электронного рассеяния в двумерной неупорядоченной системе).

Следует отметить, что наблюдающаяся при низких температурах зависимость $\Delta R(T)/R(T_0) \sim -\lg T$, характерная для квазидвумерных систем, возможно, связана с неоднородностью облученного слоя, приводящей к возникновению вблизи поверхности полимера тонких сильно графитизированных слоев (аналогично интеркалированным графитовым системам [19]), между которыми возможна генерация двумерного электронного газа. Наличие у наиболее сильно облученных образцов максимума в $R(T)$ -зависимости при $T = 20$ К, характерного также и для интеркалированных квазидвумерных графитовых систем, где он

обусловлен структурным фазовым переходом при этой температуре [19], является, на наш взгляд, дополнительным аргументом в пользу квазидвумерного характера низкотемпературной проводимости сильно облученных слоев полианилина.

Теория СЛ для двумерных систем [13] предсказывает, что магнитное поле H , приложенное перпендикулярно плоскости двумерной системы, подавляет эффект СЛ и приводит к ОМС [13,14], тогда как продольное магнитное поле не влияет на поправку, связанную со слабой локализацией. При этом соотношения между соответствующими временами сбоя фазы τ_k определяют характер магнитосопротивления. Так, в частности, при сильном спин-орбитальном взаимодействии: $\tau_{so} \ll \tau_s, \tau_i$ знак магнитосопротивления меняется с отрицательного на положительный. Следует сразу отметить, что неупорядоченная система, рассматриваемая как двумерная в теории СЛ и ЭЭВ, может быть трехмерной с точки зрения классической теории процессов переноса, в частности характеризоваться трехмерным коэффициентом диффузии D . Для таких квазидвумерных систем аномальное, характерное для двумерных систем, магнитосопротивление должно наблюдаться в магнитных полях, как перпендикулярных, так и параллельных плоскости системы, причем в сильных полях при $g\mu H > kT$ должен наблюдаться переход к трехмерному случаю, характеризующемуся изотропным магнитосопротивлением [20].

Как видно из рис. 5, в облученных ионами пленках полианилина в слабых полях при $T > 1$ К наблюдается ПМС, возрастающее с понижением температуры, что позволяет сделать вывод о сильном спин-орбитальном взаимодействии и пренебречь рассеянием на магнитных примесях. Наблюдавшаяся в слабых полях при $T = 4.2$ К небольшая анизотропия магнитосопротивления связана, на наш взгляд, с подавлением локализационного вклада в поперечном магнитном поле. Обнаруженное при $T < 1$ К в слабых полях ОМС указывает на то, что в этом диапазоне полей и температур транспорт в облученном полианилине определяется в основном эффектами слабой локализации. В случае сильного спин-орбитального взаимодействия теория СЛ предсказывает два предельных случая для магнитосопротивления квазидвумерной системы [14]

$$\Delta R(H, T)/R(0, T) = -1/24(e^2/2\pi^2\hbar)R_{\square}(H/H_i)^2, \quad \tau_i \ll \tau_{so},$$

$$\Delta R(H, T)/R(0, T) = 1/48(e^2/2\pi^2\hbar)R_{\square}(H/H_i)^2, \quad \tau_i \gg \tau_{so}, \quad (2)$$

где $\Delta R(H, T) = R(H, T) - R(0, T)$, $H_i = \hbar/4eD\tau_i$, D — коэффициент диффузии.

Это позволило нам, используя значения $D = 1.25 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2\text{с}$, найденные в [4] для трехмерных пленок полианилина, оценить времена τ_{ϕ} , которые при $T = 4.2$ К для образцов № 1 и 2 составили $4 \cdot 10^{-10}$ и $5.1 \cdot 10^{-10}$ с соответственно и по порядку величины совпадали со значениями τ_{ϕ} , найденными для химически легированного полианилина [4]. Температурная зависимость $\tau_{\phi}(T)$ при $T \leq 4.2$ К выходит на насыщение, что, по-видимому, связано с ограничением τ_{ϕ} значением независящего от температуры времени спин-орбитального рассеяния τ_{so} .

Магнитосопротивление, связанное с ЭЭВ, согласно теории [9], изотропно, положительно и описывается выражением

$$\Delta R(H, T)/R(0, T) = \eta e^2 / 2\pi\hbar R_{\square} G(g\mu H/kT), \quad (3)$$

где $G(g\mu H/kT) = 0.084(g\mu H/kT)^2$ для $g\mu H \ll kT$ и $G(g\mu H/kT) = \ln[(g\mu H/kT)/1.3]$ для $g\mu H \gg kT$; константа η характеризует неоднородность системы. Эта поправка существенна только в сильных магнитных полях и должна приводить в предельных случаях к $\Delta R(H, T)/R(0, T) \sim \lg H$ при $g\mu H > kT$ и к $\Delta R(H, T)/R(0, T) \sim H^2$ при $g\mu H < kT$.

Как видно из рис. 4–6, для образцов № 1 и 2 при $T > 1$ К зависимость $\Delta R(H, T)/R(0, T) \sim H^2$ наблюдается как в продольном, так и в поперечном магнитном полях, что указывает на аддитивность вкладов в магнитосопротивление от эффектов СЛ и ЭЭВ, а наблюдаемое в слабых полях ОМС свидетельствует о том, что эти вклады разного знака. При $g\mu H \geq kT$ для исследованных образцов № 1 и 2 наблюдается зависимость $\Delta R(H, T)/R(0, T) \sim \lg H$ как в продольном, так и в поперечном магнитных полях, что свидетельствует об определяющей роли ЭЭВ в сильных магнитных полях. Отсутствие анизотропии магнитосопротивления в сильных магнитных полях может свидетельствовать, на наш взгляд, о трехмерном характере транспорта в этой области полей, в то же время сравнительно небольшая анизотропия магнитосопротивления в слабых полях может быть связана со слабой ориентацией квазидвумерных слоев в полимере. Как видно из рис. 2, в магнитном поле 2.7 Т сохраняется зависимость $\Delta R(T)/R(T_0) \sim -\lg T$, наклон которой возрастает. Такое поведение в сильных полях обусловлено вниманием на $R(H, T)$ только ЭЭВ.

Таким образом, исследованная система, формально являющаяся трехмерной, представляет собой переходный случай, когда ряд особенностей низкотемпературной проводимости и магнитосопротивления пленок облученного ионами полианилина на металлической стороне ПМД может быть объяснен совместным проявлением эффектов СЛ и ЭЭВ в квазидвумерной неупорядоченной системе.

При этом характер магнитосопротивления в слабых магнитных полях при низких температурах определяется СЛ, а в сильных магнитных полях — ЭЭВ.

В заключение авторы выражают благодарность J. Conklin и T. Su за предоставление исходного полианилина, А.В. Суворову за помощь в облучении пленок и Д.М. Шамшуру за помощь в измерениях при $T < 1$ К.

Работа была выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 95-03-09325) и U.S. Office of Naval Research (grant N 00014-93-1-1307).

Список литературы

- [1] Y. Cao, P. Smith, A.J. Heeger. In: *Conjugated Polymeric Materials of NATO Advanced Study Institute* / Ed. J.L. Bredas and R.R. Chance. Kluwer Academic Press. Dordrecht (1990). V. 82. Ser. E.
- [2] A.G. Mac Diarmid, A.J. Epstein. In: *Science and Applications of Conducting Polymers* / Ed. W.R. Salaneck, D.T. Clark, E.G. Samuelson. Hilger. Bristol (1991).
- [3] Y. Cao, P. Smith, A.J. Heeger. *Synth. Met.* **48**, 1, 91 (1992).

- [4] M. Reghu, C.O. Yoon, D. Moses, A.J. Heeger, Y. Cao. *Phys. Rev.* **B48**, 24, 17685 (1993).
- [5] Y.P. Feng, D.S. Robey, Y.Q. Wang, R.F. Giedd, M.G. Moss. *Mater. Lett.* **17**, 3, 167 (1993).
- [6] J.L. Zhu, Z.M. Lin, Z.W. Yu, Y.P. Guo, Z.T. Ma, R.Z. Beng. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Rev.* **B91**, 1-4, 469 (1994).
- [7] A.N. Aleshin, N.B. Mironkov, A.V. Suvorov, J.A. Conklin, T. Su, R.B. Kaner. *MRS 1995 Fall Meet. Abstracts. USA (1995)*. 608 p.; *Phys. Rev.* **B**. In print.
- [8] Б.Л. Альтшулер, А.Г. Аронов, А.И. Ларкин, Д.Е. Хмельницкий. *ЖЭТФ* **81**, 2(8), 786 (1981).
- [9] P.A. Lee, T.V. Ramakrishnan. *Rev. Mod. Phys.* **57**, 2, 287 (1985).
- [10] А.Н. Алешин, Н.Б. Миронков, А.В. Суворов. *ФТТ* **38**, 1, 131 (1996).
- [11] E. Abrahams, P.W. Anderson, D.C. Licciardello, T.V. Ramakrishnan. *Phys. Rev. Lett.* **42**, 10, 673 (1979).
- [12] B.L. Altshuler, A.G. Aronov, P.A. Lee. *Phys. Rev. Lett.* **44**, 19, 1288 (1980).
- [13] S. Hikami, A.I. Larkin, Y. Nagaoka. *Progr. Theor. Phys.* **63**, 2, 707 (1980).
- [14] G. Bergmann. *Phys. Rev. Lett.* **48**, 15, 1046 (1982).
- [15] A.G. MacDiarmid, J.C. Chiang, A.F. Richter, N.L.D. Somasiri, A.J. Epstein. In: *Conducting Polymers* / Ed. L. Alacer. Reidel Publishing Company. Dordrecht. Holland (1987). P. 105.
- [16] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, V. Littmark. *The Stopping and Range of Ions in Solids*. Pergamon. Oxford (1985). P. 202-263.
- [17] А.И. Ларкин, Д.Е. Хмельницкий. *ЖЭТФ* **83**, 3(9), 1140 (1982).
- [18] E. Abrahams, P.W. Anderson, P.A. Lee, T.V. Ramakrishnan. *Phys. Rev.* **B24**, 12, 6783 (1981).
- [19] L. Piraux, V. Bayot, J.P. Issi, M.S. Dresselhaus, M. Endo, T. Nakajima. *Phys. Rev.* **B41**, 8, 4961 (1990).
- [20] Б.Л. Альтшулер, А.Г. Аронов. *Письма в ЖЭТФ* **33**, 10, 515 (1981).