

УДК 537.311.322

© 1990

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ЛЕГИРОВАННОГО ИОДОМ ПОЛИАЦЕТИЛЕНА ВБЛИЗИ ПЕРЕХОДА ДИЭЛЕКТРИК—МЕТАЛЛ

А. Н. Алешин, Е. Г. Гук, В. М. Кобрянский, И. С. Шлимак

Исследована низкотемпературная проводимость пленок легированного иодом полиацетиленом, полученного методом Латтинжера. Показано, что, несмотря на высокие значения  $\sigma_{300\text{ К}}$ , температурная зависимость проводимости имеет активационный характер. Установлено, что в области гелиевых температур основным механизмом переноса заряда является прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка; при этом ряд экспериментальных данных указывает на необходимость учета влияния кулоновского взаимодействия локализованных носителей заряда.

Исследование механизма переноса носителей заряда в полиацетилене приобрело в последние годы особую актуальность благодаря сообщениям о синтезе пленок, обладающих высокой, достигающей  $10^5 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ , проводимостью при комнатной температуре [1, 2]. В то же время характер проводимости и в менее сильнолегированных пленках полиацетиленов вблизи перехода диэлектрик—металл исследован недостаточно. Так, нет единого мнения о механизме переноса носителей заряда в области низких температур [2, 3].

В настоящей работе исследовался полиацетилен, синтезированный по методу Латтинжера [4]. Изомеризация в транс-форму проводилась термообработкой при  $100^\circ\text{C}$  в течение 30 ч. Пленки полиацетиленов толщиной 3—5 мкм наносились на стеклянные подложки со сформированными на них золотыми контактами, к которым серебряной пастой крепились подводные провода. Легирование полиацетиленов осуществлялось в парах иода в течение 20—40 ч после предварительной откачки до вакуума  $10^{-5}$  Тор. При этом степень легирования пленок  $[(\text{CH})^{+y}(\text{I}_3^-)_y]_x$ , где  $y$  соответствует процентному содержанию групп  $\text{I}_3^-$  в полиацетилене, составляла 0.04—0.065.

### 1. Экспериментальные результаты

Были исследованы проводимость на постоянном токе  $\sigma_{300\text{ К}}$  и ее изменение во времени, характер температурной зависимости проводимости  $\sigma(T)$  при  $T=300\text{—}2.0\text{ К}$ , вольт-амперные характеристики (ВАХ) и магнитосопротивление (МС) при  $T \leq 4.2\text{ К}$  легированных иодом пленок полиацетиленов. В результате легирования иодом были получены пленки полиацетиленов с проводимостью при комнатной температуре  $\sigma_{300\text{ К}} = 10 \div 100 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ .

Характерным свойством легированного полиацетиленов является уменьшение его проводимости во времени вследствие деградации [5].

Исследование изменения величины  $\sigma_{300\text{ К}}$  в процессе деградации проводилось при хранении пленок в атмосфере аргона в течение трех месяцев. Из рис. 1 видно, что проводимость пленок  $\sigma_{300\text{ К}}$  вследствие деградации существенно уменьшалась и для образца с  $y \sim 0.06$  составила через

0,5 месяца  $\sigma_{300\text{ К}} = 0,46\sigma_0$ , а через 3 месяца  $\sigma_{300\text{ К}} = 0,02\sigma_0$ . На рис. 2 (кривые 1, 2) приведены результаты исследования температурной зависимости удельного сопротивления  $\rho(T) = [\sigma(T)]^{-1}$  пленок полиацетилена, измеренные сразу после легирования. Видно, что, несмотря на довольно высокую проводимость при 300 К, температурная зависимость проводимости имеет ярко выраженный активационный характер. При этом не существует единого закона, описывающего кривую  $\sigma(T)$  во всем диапазоне температур. Так, например, для образца 2 в интервале  $T = 300 \div 80$  К наблюдается экспоненциальная зависимость  $\sigma(T)$  с постоянной энергией активации

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp[-\varepsilon_0/kT], \quad (1)$$

где  $\varepsilon_0 = \varepsilon_1 = 15 \div 20$  мэВ. С понижением температуры при 80–20 К наблюдается  $\sigma(T)$ , описываемая также выражением (1), но величина  $\varepsilon_0 = \varepsilon_2$  уменьшается и составляет

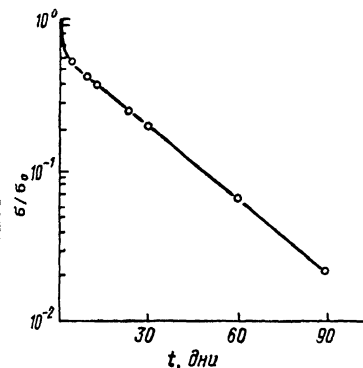


Рис. 1. Старение легированного иодом полиацетилена ( $y \sim 0,06$ ) при хранении в атмосфере аргона.

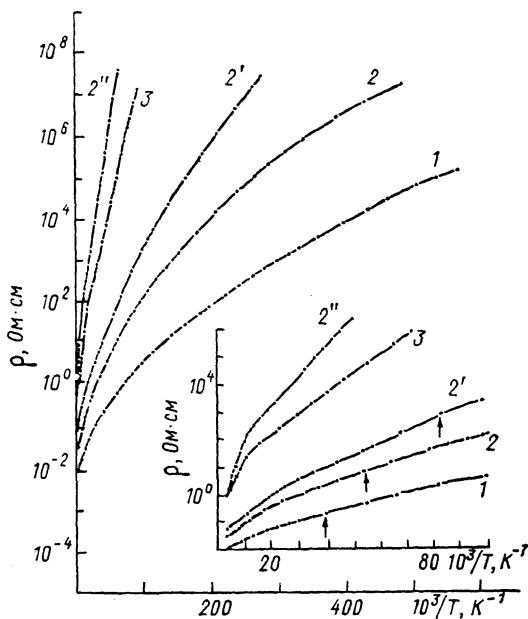


Рис. 2. Температурная зависимость удельного сопротивления легированных иодом пленок полиацетилена при различных концентрациях иода.

$y$ : 1 — 0,065, 2 — 0,06, 3 — 0,04. 2, 2', 2'' — зависимости  $\rho(T)$  для образца 2, измеренные в процессе старения через 0, 0,5, 3 месяца после легирования. Стрелками показана температура перехода от постоянной к скользящей энергии активации.

7–10 мэВ. Наконец, при  $T \leq 10$  К наблюдается переход к  $\sigma(T)$  со скользящей энергией активации

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp[-(T_0/T)^m], \quad (2)$$

где показатель степени  $m$ , как следует из анализа температурной зависимости безразмерной энергии активации, имеет значение  $\sim 0,5$  (рис. 3). В процессе деградации легированных пленок при хранении в атмосфере аргона, как видно из рис. 2 (вставка), наблюдаются изменения в характере  $\sigma(T)$ : переход от проводимости по закону (1) к проводимости со скользящей энергией активации по закону (2) происходит при все более низких температурах. Наконец, через 3 месяца для образца 2  $\sigma(T)$  описывается только законом (1) с  $\varepsilon_1 = 53$  мэВ при 300–80 К и  $\varepsilon_2 = 20$  мэВ при  $T < 80$  К. Из рис. 2 (вставка) видно, что характер кривой 2'' для образца 2 аналогичен зависимости  $\sigma(T)$ , измеренной сразу после легирования, для образца 3 с  $y \sim 0,04$ , т. е. менее легированного, чем образец 2.

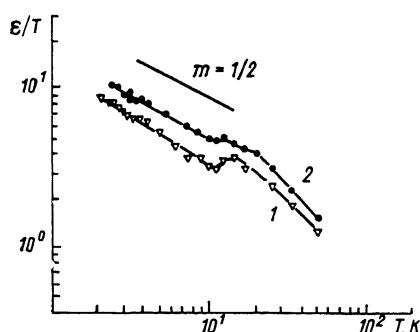
Исследование ВАХ пленок легированного полиацетилена показало, что при  $T \leq 4,2$  К омичность сохраняется в полях до  $\sim 50$  В/см. При  $E \geq 50$  В/см наблюдается неомическая область, в которой  $\sigma(E, T)$  по аналогии с аморфными полупроводниками может быть описана выражением [6]

где величина  $l$  имеет размерность длины.

При  $T \leq 4.2$  К в магнитных полях до 30 кЭ в пленках легированного иодом полиацетилена наблюдается положительное магнитосопротивление (рис. 4, а). При этом для образца 2 с  $u \sim 0.06$  зависимость МС от магнитного поля имеет квадратичный характер  $\ln [\rho(H)/\rho(0)] \sim H^2$  (рис. 4, б).

## 2. Обсуждение

Наблюдаемый характер температурной зависимости проводимости легированных иодом пленок полиацетилена, анализ влияния на  $\sigma(T)$  электрических и магнитных полей указывают на то, что в исследованных



пленках, несмотря на высокие значения  $\sigma_{300\text{ К}}$ , основным механизмом переноса заряда при  $T < 300$  К являются прыжки носителей по локализованным состояниям. Последовательность смены законов, описывающих

Рис. 3. Температурная зависимость приведенной энергии активации  $\epsilon/T$  легированных иодом пленок полиацетилена.

Цифры у кривых — номера образцов

характер  $\sigma(T)$  при понижении температуры, свидетельствует о суперпозиции различных механизмов прыжковой проводимости. Так, наличие в зависимости  $\sigma(T)$  участков с постоянной энергией активации  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  указывает на то, что в легированном иодом полиацетилене при понижении

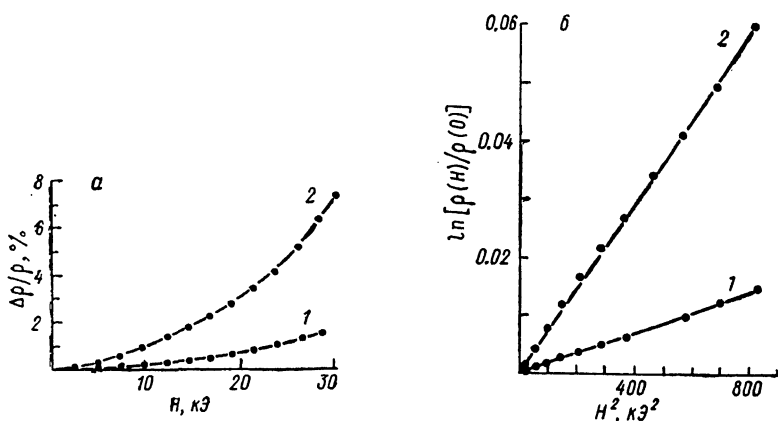


Рис. 4. Магнитосопротивление (а) и зависимость  $\ln [\rho(H)/\rho(0)]$  от  $H^2$  (б) для образца 2 при  $T=4.2$  (1) и 2.1 К (2).

температуры перенос заряда происходит посредством изоэнергетически прыжков двух типов с энергиями  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$ . Энергии перескоков  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  могут быть связаны с формированием в процессе легирования в запрещенной зоне по крайней мере двух «акцепторных» уровней. Малые значения  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  (для образца 2 сразу после легирования они составляют 20 и 10 мэВ соответственно), а также изменение  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  со временем в сторону увеличения не позволяют использовать в данном случае модель межсолитонных перескоков по состояниям в центре запрещенной зоны [7]. Одно из возможных объяснений характера  $\sigma(T)$  в этой области температур может быть получено, на наш взгляд, в рамках поляронной модели прыжковой про-

проводимости, которая подраывает прыжки по локализованным состояниям вблизи края зоны (см., например, [2]). Такие прыжки могут происходить, например, в парах парамагнитных частиц «полярон—дефект» в цепи сопряжения [8].

При понижении температуры ( $T \leq 10$  К) происходит переход к проводимости с переменной длиной прыжка, при этом прыжки носителей заряда происходят вблизи уровня Ферми  $E_F$ . Анализ характера  $\sigma(T)$  в этой области температур позволяет получить данные о структуре плотности локализованных состояний  $g(E)$  вблизи  $E_F$ . В отличие от предшествующих работ, например [3], где наблюдалась прыжковая проводимость моттовского типа и  $\lg \sigma \sim T^{-1/2}$  (при этом  $g(E) = \text{const}$ ), в нашем случае  $\sigma(T)$  описывается законом  $\lg \sigma \sim T^{-1/2}$ . Известно, что такая величина показателя степени в экспоненте объясняется теорией [9], учитывающей кулоновское взаимодействие между локализованными носителями заряда, в результате чего в спектре плотности состояний образуется параболическая квазищель, а на самом уровне Ферми  $g(E) = 0$ . Величину щели  $\Delta$ , согласно теории [9], можно оценить по формуле

$$\Delta = 1/2 (T_0 T^*)^{1/2}, \quad (4)$$

где  $T^*$  — температура начала выполнения закона (2) с  $m \sim 0.5$ , а  $T_0$  — параметр в этом законе, который в рамках модели определяется значением радиуса локализации  $a$  и диэлектрической постоянной  $\kappa$

$$T_0 = 2.8 (e^2 / a \kappa). \quad (5)$$

Величина  $\Delta$  для образца 1 ( $T_0 = 587$ ,  $T^* = 11$  К) и образца 2 ( $T_0 = 1105$ ,  $T^* = 10$  К) составила 40 и 53 К соответственно, что свидетельствует об «уменьшении» щели при приближении к переходу диэлектрик—металл из-за роста  $a$  и  $\kappa$  [9].

Для области температур, где выполняется закон (2) с  $m \sim 0.5$ , представлялось интересным провести анализ зависимости  $T_0$  от  $\sigma_0$ , где  $\sigma_0$  — предэкспоненциальный фактор в (2). Одновременно проводился аналогичный анализ экспериментальных данных для кристаллических [10] и аморфных [11] полупроводников. На рис. 5 приведены результаты сравнения. Видно, что если для кристаллических и аморфных полупроводников зависимости  $T_0(\sigma_0)$  с определенной погрешностью ложатся на одну линию, то данные для полиацетилена нарушают это единство. Это свидетельствует, на наш взгляд, о неоднородности пленок полиацетилена. При этом участки с очень хорошей (возможно, металлической) проводимостью вдоль цепи сопряжения чередуются с плохо проводящими участками (дефекты, концы цепей), которые играют определяющую роль в температурной зависимости проводимости, придавая ей в целом прыжковый характер.

Что касается результатов анализа характера МС и ВАХ при  $T \leq 4.2$  К легированных иодом пленок полиацетилена, то здесь также наблюдается только частичное согласие с теорией [9]. Так, квадратичный характер зависимости МС от  $H$  и резкую температурную зависимость МС можно рассматривать как подтверждение модели кулоновской щели. В то же время из анализа ВАХ следует, что величина  $l$  в законе (3), пропорциональная максимальной длине прыжка на путях протекания, с понижением температуры меняется слабо и для образца 2 при  $T \leq 4.2$  К составляет 130 А. Такой характер  $l(T)$  не укладывается в рамки модели [9], которая предсказывает возрастание  $l$  с уменьшением температуры.

Таким образом, как следует из приведенных данных, в легированных иодом пленках полиацетилена, несмотря на высокие значения  $\sigma_{300}$  к основным механизмом переноса заряда в области низких температур явля-

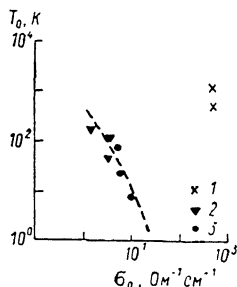


Рис. 5. Зависимость  $T_0$  от  $\sigma_0$  для легированных иодом пленок полиацетилена (1), кристаллического Ge:As [10] (2) и аморфных пленок  $\text{Ge}_{1-x}\text{Cu}_x$  [11] (3).

ется прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка, при этом ряд экспериментальных данных указывает на необходимость учета при анализе  $\sigma(T)$  влияния кулоновского взаимодействия локализованных носителей заряда.

#### Список литературы

- [1] Basescu N., Liu Z. X., Moses D., Heeger A., Naarmann H., Theophilou N. // *Nature*. 1987. V. 327. N 6121. P. 403—405.
- [2] Heeger A. J., Kivelson S., Schrieffer J. R., Su W. P. // *Rev. Mod. Phys.* 1988. V. 60. N 3. P. 781—850.
- [3] Roth S., Bleier H. // *Adv. Phys.* 1987. V. 36. N 4. P. 385—462.
- [4] Enkelmann V., Lieser G., Muller W., Wegner G. // *Angew. Macromol. Chem.* 1981. V. 94. P. 106—117.
- [5] Muller H. K., Hocker J., Menke K., Ehinger K., Roth S. // *Synth. Metals*. 1985. V. 10. N 2. P. 273—281.
- [6] Hill R. M. // *Phil. Mag.* 1971. V. 24. N 192. P. 1307—1325.
- [7] Kivelson S. // *Phys. Rev. B*. 1982. V. 25. N 6. P. 3798—3821.
- [8] Frankevich E. L., Kadyrov D. I., Sokolik I. A., Pristupa A. I., Kobryanskii V. M., Zurabyan N. Y. // *Phys. St. Sol. (b)*. 1985. V. 132. N 1. P. 283—294.
- [9] Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. *Электронные свойства легированных полупроводников*. М., 1979. 416 с.
- [10] Ionov A. N., Shlimak I. S., Matveev M. N. // *Sol. St. Comm.* 1983. V. 47. N 10. P. 763—766.
- [11] Алешин А. Н., Гуц З. А., Ионов А. Н., Шлимак И. С. // *ФТП*. 1986. Т. 20. № 3. С. 390—394.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
28 апреля 1990 г.