

Электрические свойства проводящего полидиацетилена–ТНД

© Е.Г. Гук, М.Е. Левинштейн, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова, С.Л. Румянцев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 18 ноября 1996 г.)

Впервые исследованы электрические свойства проводящего полидиацетилена–ТНД (поли-1, 1, 6, 6-тетрафенилгексаиндиамин). Изучена временная стабильность проводимости, вольт-амперные характеристики в широком диапазоне приложенных напряжений, зависимость проводимости от давления и низкочастотные флуктуации проводимости в диапазоне частот анализа 20 Hz–10 kHz. Обнаружена заметная анизотропия проводимости в условиях сильного одноосного сжатия. Оценено значение параметра Хоуге α ($\alpha \sim 20$ при 300 K).

Со временем пионерских работ [1,2] интерес к исследованию свойств проводящих полимеров постоянно растет. Это связано как с надеждой на практическое применение проводящих полимеров, так и с уникальными физическими механизмами проводимости этих твердотельных объектов.

К настоящему времени на основе проводящих полимеров уже реализованы полевые транзисторы [3,4], транзисторы с проницаемой базой [5], биполярные транзисторы [6], светодиоды [7,8] и целый ряд других аналогов полупроводниковых приборов. Достигнутые результаты в значительной мере обусловлены пониманием физических и химических механизмов легирования полимеров.

подавляющее большинство работ по исследованию физики проводимости полимеров выполнено на полиацетилена. Это связано как с тем обстоятельством, что именно для полиацетилена достигнуты рекордные значения проводимости $\sigma \sim 10^5$ (S/cm), так и с тем, что благодаря "простейшей" молекулярной структуре полиацетилена служит в известной мере модельным объектом для исследования остальных проводящих полимеров. Физические механизмы проводимости других полимеров исследованы значительно хуже.

Недавно в работе [9] был предложен новый подход к легированию полидиацетиленов — единственного класса сопряженных полимеров, способных к твердофазной полимеризации. Для эффективного легирования полидиацетиленов (ПДА) в [9] предложено использовать мелкокристаллические структуры с большим отношением поверхности к объему. Эффективность предложенного подхода продемонстрирована на примере полимерных монокристаллов полидиацетилена–ТНД (поли-1, 1, 6, 6-тетрафенилгексаиндиамин), оптические свойства которого достаточно хорошо изучены [10,11]. Что касается легирования ПДА–ТНД, то даже сама принципиальная возможность сколько-нибудь эффективного легирования монокристаллов этого полимера была далеко не очевидной. Помимо общеизвестных трудностей, возникающих при попытке легирования ПДА (высокой степени кристалличности и плотной упаковки макромолекул в кристалле), для ТНД характерны значительные геометрические размеры боковых заместителей, что должно

затруднять проникновение молекул допанта к основной цепи. В таких условиях даже при эффективном легировании сопряженных молекулярных цепей возможность объемной проводимости представлялась дискуссионной.

В [9] не только была впервые продемонстрирована принципиальная возможность легирования ТНД, но и достигнуто рекордно высокое для ПДА значение электропроводности $\sigma = 3 \cdot 10^{-2}$ S/cm. В настоящей работе впервые исследованы электрические свойства легированного полимера ТНД.

1. Изготовление образцов

Образцы изготавливались в соответствии с методикой, описанной в [9]. Исходные игольчатые монокристаллы ПДА длиной $l \sim 3-5$ mm, диаметром $d \sim 0.3-0.5$ mm подвергались двукратному дроблению с помощью электрической мельницы. Полученные в результате такой обработки микрокристаллы ПДА–ТНД характеризуются длиной $l \sim 30-50 \mu\text{m}$ и диаметром $d \sim 3-5 \mu\text{m}$. Прессованием изготавливался образец в форме диска толщиной $\sim 100-200 \mu\text{m}$ и диаметром 3 mm. Образец подвергался легированию в парах иода при 70° C в течение 48 h.

2. Результаты измерений и обсуждение

1) Стабильность электропроводности. Свежеприготовленные легированные образцы характеризовались максимальным значением проводимости $\sigma_m \geq 5 \cdot 10^{-3}$ S/cm. Со временем значение σ уменьшалось и затем практически стабилизировалось. Отношение стабильного значения σ_0 к величине σ_m характеризуется существенным разбросом от образца к образцу и зависит от особенностей изготовления. У лучших образцов отношение $\sigma_0/\sigma_m \geq 0.2$. При этом характерное время стабилизации составляет десятки часов. При неоптимальном режиме легирования спад электропроводности со временем наблюдается в течение недель и даже месяцев. При этом отношение σ_0/σ_m может составлять $\leq 10^{-4}$.

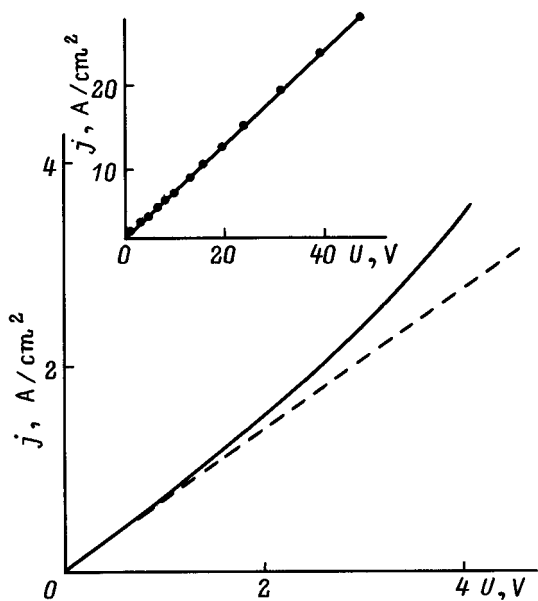


Рис. 1. Вольт-амперная характеристика на постоянном токе легированного ПДА–ТНД при 300 К. На вставке — импульсная вольт-амперная характеристика в двойном логарифмическом масштабе в широком диапазоне напряжений. Длительность импульсов $\tau = 200$ ns, частота повторения 10 Hz.

2) Вольт-амперные характеристики. Вольт-амперные характеристики в большинстве случаев измерялись простейшим методом: по падению напряжения между токовыми электродами. Контрольные измерения проводились с помощью четырехзондовой методики. Токовыми электродами служили медные или позолоченные стержни, между которыми заключался образец. Как будет показано далее, значение σ заметно зависит от давления. С ростом давления P величина σ вначале растет, а затем с дальнейшим ростом P уменьшается. Вольт-амперная характеристика измерялась, как правило, вблизи максимального значения σ . Качественный вид вольт-амперной характеристики от давления не зависел. При измерениях с помощью четырехзондовой методики в качестве потенциальных использовались вольфрамовые зонды с диаметром острия $\sim 50 \mu\text{m}$.

На постоянном токе при напряжении на образцах $U \leq 1$ V вольт-амперные характеристики демонстрируют заметную суперлинейность (рис. 1). Эффект связан, по-видимому, с саморазогревом образцов протекающим током. Действительно, с одной стороны, σ возрастает с ростом температуры, а с другой — при импульсных измерениях вольт-амперная характеристика практически линейна вплоть до значений $U \approx 100$ V, что соответствует напряженности поля $E = U/L \sim 10^4$ V/cm (вставка к рис. 1).

Интересно, что вольт-амперная характеристика образцов, сопротивление R которых возрастает со временем в 10^3 – 10^4 раз, на постоянном токе демонстрируют отклонение от омического поведения при практически

неизменных значениях U (хотя протекающий через образец ток меняется со временем при тех же значениях U в 10^3 – 10^4 раз). Это обстоятельство указывает, по-видимому, на перколяционный характер протекания тока в легированном ПДА–ТНД. В процессе возрастания сопротивления уменьшается число сквозных токопроводящих путей. Плотность тока через оставшиеся цепи скелета бесконечного кластера остается практически неизменной [12].

3) Зависимость сопротивления от давления. Давление прикладывалось к образцам двумя способами. В первом случае образец 2 размещался на широком позолоченном основании 3 (рис. 2, а). Давление прикладывалось к конусу 1. При этом достаточно "рыхлая" структура образца с ростом давления уплотнялась. Часть материала выдавливалась из-под конуса. Толщина образца с ростом давления существенно уменьшалась.

Во втором случае образец размещался внутри стального позолоченного стакана 1 с внутренним диаметром, практически равным диаметру образца 2 (рис. 2, б). Между образцом и основанием 3 помещалась диэлектрическая прокладка 4 с двумя точечными металлическими электродами 5 и 6. Давление прикладывалось к поршню 7. В этом случае выдавливание материала образца в стороны отсутствовало. Сопротивление образца в направлении приложенного давления измерялось между электродами 5 и 7 или 6 и 7. Между точечными элек-

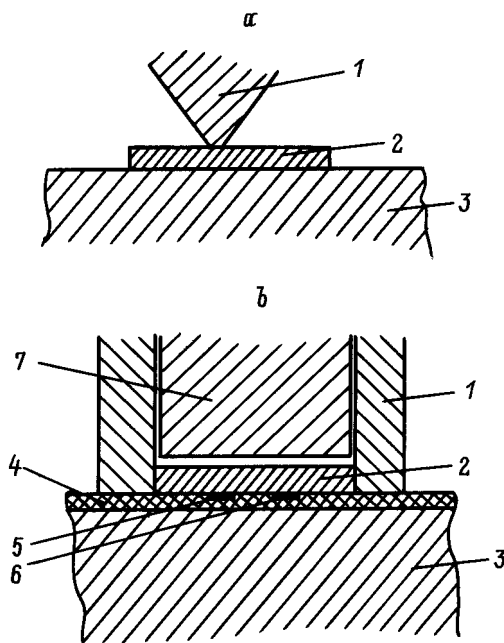


Рис. 2. Схема экспериментов по исследованию влияния давления на электрические свойства ПДА–ТНД. а) 1 — стальной позолоченный конус, 2 — образец, 3 — основание; б) 1 — стальной позолоченный стакан, 2 — образец, 3 — основание, 4 — диэлектрическая прокладка, 5, 6 — точечные металлические электроды, 7 — поршень.

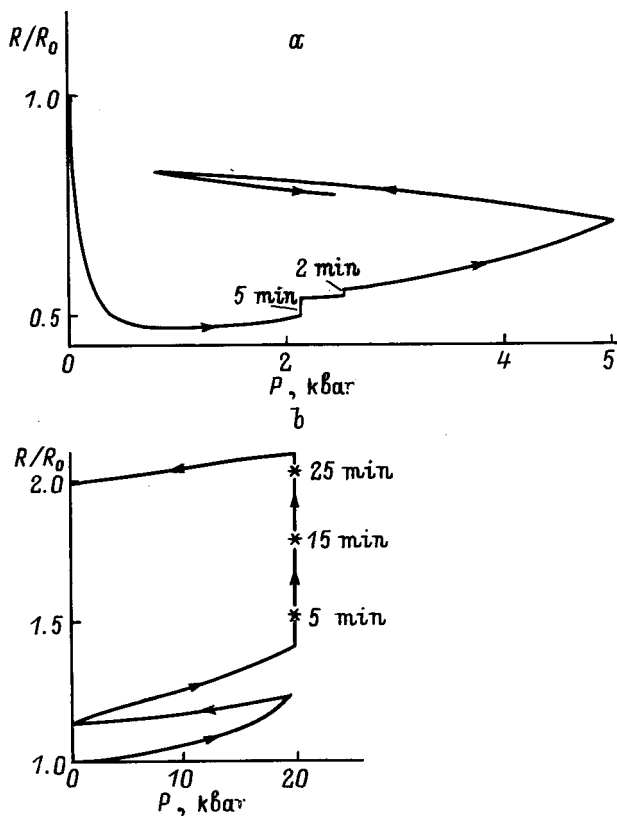


Рис. 3. Зависимость относительного сопротивления образца R/R_0 от одноосного давления. *a*) ПДА-ТНД (по схеме, соответствующей рис. 2, *a*), *b* — GaAs [13]. Звездочками показаны значения R/R_0 через 5, 15 и 25 мин соответственно при неизменном давлении $P = 20$ kбар.

тродами 5 и 6 измерялось сопротивление в направлении, перпендикулярном давлению.

На рис. 3, *a* показана зависимость относительного сопротивления образцов R/R_0 от давления при измерении по схеме рис. 2, *a*. Видно, что при давлении ≤ 0.5 kбар сопротивление падает, а затем, с дальнейшим ростом давления монотонно растет. Рост сопротивления носит необратимый характер и связан с постепенным разрушением электропроводности в направлении приложенного давления. Из рис. 3, *a* видно, что при неизменном давлении $P \sim 2$ kбар, приложенном к образцу в течение 5 мин, сопротивление растёт. При уменьшении давления с $P \sim 5$ kбар до $P \sim 0.8$ kбар (рис. 3, *a*) сопротивление не возвращается к прежнему значению, а оказывается существенно большим.

Интересно сравнить наблюдаемую зависимость $R(P)$ для ПДА-ТНД с зависимостью $R(P)$ для GaAs в условиях деструктивного одноосного сжатия [13] (рис. 3, *b*). В [13] давление прикладывалось к образцам чистого эпитаксиального n -GaAs с концентрацией электронов $n_0 = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ по схеме, изображенной на рис. 2, *a*. Было показано, что вплоть до значения $R/R_0 \geq 2$ подвижность электронов практически не меняется. Рост сопротивления происходит за счет захвата электронов

на глубокие компенсирующие уровни, образующиеся в результате деструктивного сжатия.

Механизм разрушения электропроводности полимера предстоит выяснить в ходе дальнейших экспериментов. Однако интересно отметить, что при измерениях по схеме, приведенной на рис. 2, *b*, выявилась резкая анизотропия в зависимости электропроводности от давления (рис. 4). Кривая 1 соответствует зависимости $R(P)$ вдоль приложенного давления. Как видно из рис. 4, эта зависимость качественно совпадает с зависимостью $R(P)$, измеренной в схеме, изображенной на рис. 2, *a*. Кривая 2 (рис. 4) измерена между электродами 5 и 6 (рис. 2, *b*), т.е. перпендикулярно приложенному давлению. Видно, что никакой деструкции электропроводности в этом направлении не наблюдается. С увеличением давления P вплоть до $P = 4$ kбар проводимость образца монотонно растет и при $P \geq 4$ kбар стабилизируется на уровне, приблизительно в 5 раз выше исходного.

Естественно предположить, что под действием одноосного давления монокристаллы ПДА с большим отношением длины микрокристалла l к его диаметру d "укладываются" в плоскости, перпендикулярной приложенному давлению. Действительно, предварительные рентгенодифракционные исследования в области больших углов подтверждают возникновение плоскостной текстуры в образцах, подвергнутых одноосному давлению.

Из рис. 4 видно, что давление $P \geq 2$ kбар уменьшает проводимость только в направлении, перпендикулярном большему размеру игольчатых кристаллов. В [9] было обнаружено, что игольчатые кристаллы ПДА-ТНД, несмотря на очень хорошую внешнюю геометрическую огранку, на самом деле не являются совершенными монокристаллами, а имеют внутреннюю гетерогенную структуру. Они построены из плотно уложенных друг относительно друга микрофибрилл диаметром $\sim 300\text{--}500 \text{ \AA}$, хорошо различимых на поверхности раскола кристаллов (рис. 5). Как видно из рис. 5, микрофибриллы ориентированы

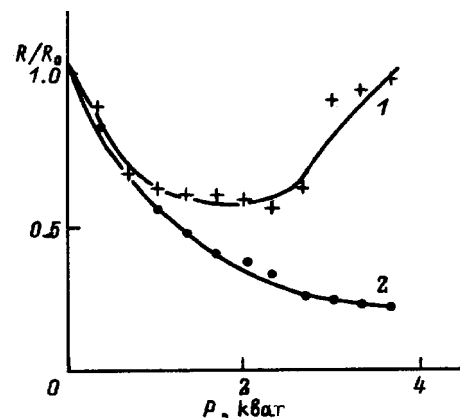


Рис. 4. Зависимость относительного сопротивления образца R/R_0 от одноосного давления, измеренная по схеме рис. 2, *b* в направлении приложенного давления (1) и перпендикулярно ему (2).

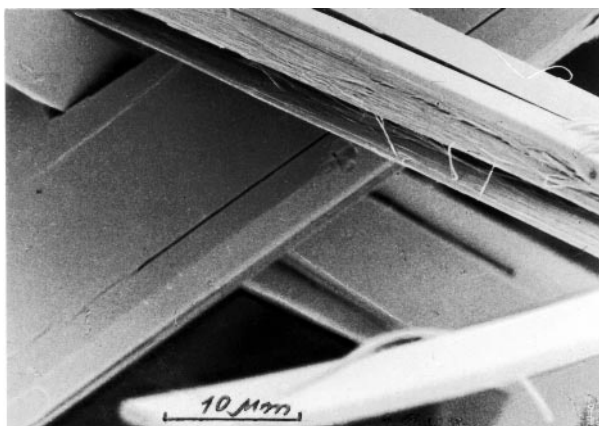


Рис. 5. Сканирующая электронная микрофотография игольчатых монокристаллов ПДА–ТНД.

вдоль большего размера кристаллов ПДА. В этой связи можно предположить, что внешнее давление нарушает прыжковую проводимость между соседними микрофибриллами, не изменяя существенно когерентного переноса носителей заряда на длине сопряжения.

4) Низкочастотные флуктуации сопротивления. Схема измерения флуктуаций показана на рис. 6. В конус из твердого диэлектрика *I* вмонтирован металлический электрод 4 диаметром $d_0 = 100 \mu\text{m}$. Шумы образца 2 измеряются по двухточечной схеме. Вторым электродом служит позолоченное металлическое основание 3. Низкочастотный шум измерялся в диапазоне частот 20 Hz–5 kHz в области температур 200–300 К в широком диапазоне приложенных напряжений и давлениях 0.2–1 kbar. Во всей исследованной области параметров частотная зависимость спектральной плотности шума имела вид $1/f$: спектральная плотность шума обратно пропорциональна частоте измерения (фликкер-шум) [14].

Хорошо известно, что относительная спектральная плотность шумов тока S_I/I^2 в случае, если шум является равновесным, а вольт-амперная характеристика — омической, равна относительной плотности флуктуации напряжения на образце S_U/U^2 и относительной плотности флуктуации сопротивления S_R/R^2 . При этом $S_I/I^2 = S_U/U^2 = S_R/R^2$ не зависит от приложенного напряжения или протекающего через образец тока. Именно такие зависимости характерны для монокристаллических полупроводниковых материалов: Si, Ge, GaAs, SiC и т.д. Для тех же материалов в аморфном или поликристаллическом состоянии это условие часто не выполняется. В этом случае спектральную плотность шума $1/f$ часто записывают в виде так называемой ”обобщенной формулы Хоуге”

$$S_I(f) = \alpha I^{(2-\beta)} / Nf, \quad (1)$$

где α — константа Хоуге, β — постоянная, зависящая от частоты анализа и температуры, N — полное число

носителей в образце. Насколько нам известно, зависимость вида $S_I \sim I^2$ ($\beta = 0$) для проводящих полимеров никогда не наблюдалась. Так, в [15] значение β лежало в диапазоне $0.27 < \beta < 0.62$. В [16] наблюдались значения β в диапазоне $0.4 \leq \beta \leq 1$.

На рис. 6 для частоты анализа $f = 80 \text{ Hz}$ показана зависимость S_I от I для двух образцов ПДА–ТНД. Видно, что значение β лежит в диапазоне $0 \leq \beta \leq 1$. При ”старении” образца спектральная плотность шума S_I растет приблизительно пропорционально квадрату сопротивления. Как видно из выражения (1), именно такой зависимости следует ожидать, если физический механизм низкочастотного шума не меняется в процессе старения, а увеличение сопротивления образца связано с уменьшением числа носителей (а не подвижности).

На рис. 7 показана зависимость относительной спектральной плотности от температуры. Видно, что в исследованном диапазоне температурная зависимость низкочастотного шума довольно слабая.

В [15] была предпринята попытка определить концентрацию носителей в образце, исходя из ”универсального” значения постоянной Хоуге $\alpha = 2 \cdot 10^{-3}$. На наш взгляд, такой подход не оправдан с принципиальной точки зрения. Кроме того, полученные в рамках такого подхода результаты приводят к явно завышенным значениям подвижности носителей. ”Универсальность” постоянной Хоуге неоднократно проверялась экспериментально измерением шума $1/f$ в различных образцах одного и того же материала. Наиболее подробные данные

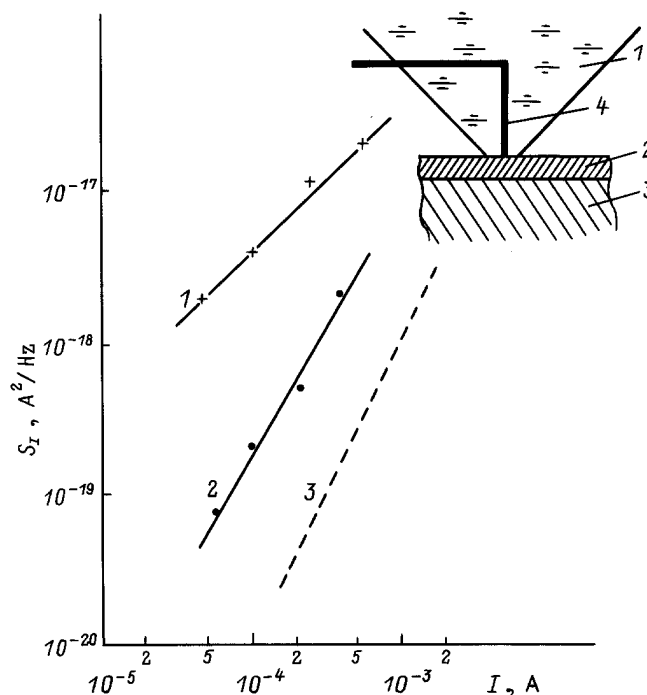


Рис. 6. Зависимость спектральной плотности токового шума S_I от тока I для двух образцов ПДА–ТНД при 300 К и $f = 80 \text{ Hz}$. Сопротивление образцов в слабом поле R_0 (kΩ): 1 — 4.1, 2 — 10. Прямая 3 показывает наклон $S_I \sim I^2$.

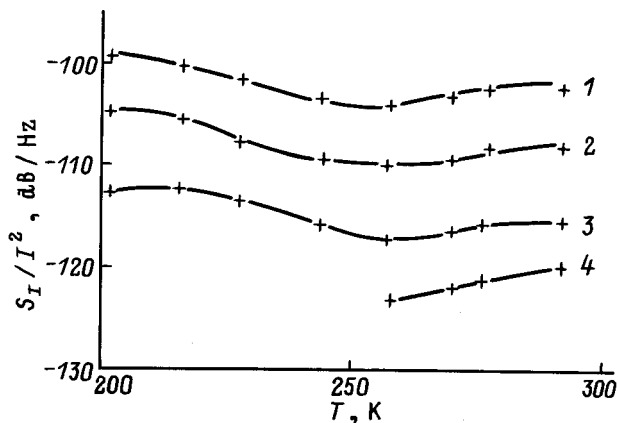


Рис. 7. Температурная зависимость относительной спектральной плотности токового шума. Частота анализа f (Гц): 1 — 20, 2 — 80, 3 — 320, 4 — 640.

получены для монокристаллических образцов кремния (см., например, [17]) и GaAs [18]. Для обоих материалов экспериментально наблюдавшиеся значения α лежат в диапазоне от $\sim 10^{-8}$ до $\sim 10^{-2}$, т.е. варьируются в пределах шести порядков. При этом неоднократно отмечалась корреляция между уровнем шума $1/f$ и степенью структурного совершенства материала: чем выше уровень структурного совершенства, тем меньше значение α [17]. Аналогичные результаты получены также для SiC. Так, для SiC современного приборного качества значение α составляет 10^{-5} – 10^{-6} [19], между тем как в ранних работах величина α была найденной равной ~ 1 [20]. С учетом реального уровня структурного совершенства проводящих полимеров значение $\alpha \sim 10^{-3}$ представляется явно заниженным.

Реальные значения постоянной Хоуге можно оценить, исходя из данных о проводимости и подвижности (или концентрации) носителей в полимере. Для ПДА–ТНД значение подвижности не измерялось. Подвижность в другом полидиацетиле — ПДА–ТС — была измерена в [21] с помощью времяпролетной методики наносекундного разрешения в условиях фотовозбуждения носителей в нелегированном полимере. Найденное значение подвижности μ составило $\sim 5 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$. Приняв для оценки той же значение μ для ПДА–ТНД, полное число носителей в образце можно оценить, исходя из измеренного значения сопротивления R и толщины образца L : $N \sim L^2/q\mu R$. Из рис. 6 видно, что разброс шума от образца к образцу довольно значителен. Для образца 2, принимая $L \sim 10^{-2} \text{ cm}$, $\mu = 5 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, $R = 10^4 \Omega$ и среднее значение относительной спектральной плотности шума в измеренном диапазоне токов на частоте $f = 80 \text{ Hz}$ $S_I/I^2 = -107 \text{ dB/Hz}$, из формулы (1) получим $\alpha \sim 20$. Для такой разупорядоченной системы, как проводящие полимеры, такое значение α представляется вполне разумным.

Таким образом, первое исследование электрических свойств ПДА–ТНД, проведенное в настоящей работе,

указывает на перколяционный характер проводимости в легированном полидиацетиле–ТНД. Одноосное давление $P \geq 2 \text{ kbar}$ приводит к деструкции проводимости в направлении, перпендикулярном оси монокристаллов ПДА. При этом проводимость вдоль оси монокристалла (вдоль фибрилл) не разрушается даже при $P \geq 4\text{--}5 \text{ kbar}$. Исследование низкочастотных флуктуаций сопротивления также указывает на перколяционный характер проводимости. Уровень шумов характеризуется постоянной Хоуге $\alpha \sim 20$.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 06-03-32462-а).

Список литературы

- [1] H. Shirakava, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger. *J. Chem. Soc. Commun.* **6**, 578 (1977).
- [2] C.K. Chiang, C.R. Fincher, Jr., Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakava, E.J. Louis, S.C. Gau, A.G. MacDiarmid. *Phys. Rev. Lett.* **39**, 17, 1098 (1977).
- [3] F. Ebisawa, T. Kurokawa, S. Nara. *J. Appl. Phys.* **54**, 10, 3255 (1983).
- [4] J. Kastner, J. Paloheimo, H. Kuzmany. *Springer Ser. Solid State Sci.* **113**, 1684 (1993).
- [5] Y. Yang, A.J. Heeger. *Nature* **372**, 6504, 344 (1994).
- [6] A. Dodabalapur, H.E. Katz, L. Torsi, R.C. Haddon. *Appl. Phys. Lett.* **68**, 8, 1108 (1996).
- [7] J.H. Buoughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, R.H. Friend, P.L. Burns, A.B. Holmes. *Nature* **347**, 6293, 539 (1990).
- [8] C. Zhang, D. Brown, A.J. Heeger. *J. Appl. Phys.* **73**, 10, 5177 (1993).
- [9] В.А. Марихин, Е.Г. Гук, Л.П. Мясникова. *ФТТ* **39**, 4, 000 (1997).
- [10] Н.В. Агринская, Е.Г. Гук, Л.А. Ремизова, И.Н. Хахаев. *ФТТ* **37**, 2, 546 (1995).
- [11] Н.В. Агринская, Е.Г. Гук, И.А. Кудрявцев, О.Г. Люблинская. *ФТТ* **37**, 4, 969 (1995).
- [12] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников*. Наука, М. (1979). 416 с.
- [13] М.Е. Левинштейн, С.Л. Румянцев. *ФТП* **24**, 10, 1807 (1990).
- [14] Sh. Kogan. *Electronic Noise and Fluctuations in Solids* Cambridge Univ. Press, Great Britanian (1996). 354 p.
- [15] R. Bruschi, F. Cacialli, A. Nannini, B. Neri. *J. Appl. Phys.* **76**, 6, 3640 (1994).
- [16] H.F.F. Jos, R.J.J. Zijlstra, J.L. de Boer. *Proc. of the Int. Conf. Noise in Phys. Systems and 1/f Noise*. Elsevier Science Publishers B.V. (1986). P. 263.
- [17] Н.И. Дьяконова, М.Е. Левинштейн, С.Л. Румянцев. *ФТП* **25**, 12, 2065 (1991).
- [18] F.N. Hoge, M. Tacano. *Physica* **B190**, 2, 145 (1993).
- [19] J.V. Palmour, M.E. Levinstein, S.L. Rummyantsev, G.S. Simin. *Appl. Phys. Lett.* **68**, 19, 2669 (1996).
- [20] S. Tehrani, L.L. Hench, C.M. van Vliet, G.S. Bosman. *J. Appl. Phys.* **58**, 4, 1571 (1985).
- [21] D. Moses, A.J. Heeger. *J. Phys: Cond Matter* **1**, 8, 7395 (1989).