

УДК 537.311.322

© 1991

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ЛЕГИРОВАННОГО ИОДОМ ПОЛИАЦЕТИЛЕНА

*А. Н. Алешин, Е. Г. Гук, В. М. Кобрянский,
В. А. Марихин, Л. П. Мясникова*

Исследована низкотемпературная dc и ac проводимость ориентированных пленок легированного иодом полиацетилена (ПА), синтезированного методом Латтинжера. Показано, что метод синтеза ПА в зазорах между пластинами позволяет получить пленки с плоскостной текстурой в расположении микрофибрил, что приводит к аномально большой анизотропии проводимости легированных образцов. Установлено, что проводимость таких пленок ПА носит прыжковый характер как вдоль, так и поперек оси текстуры и может быть описана моделью анизотропной прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка.

Успехи, достигнутые в последние годы в области синтеза высокопроводящего ($\sigma_{300\text{ K}} > 10^5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) полиацетилена (ПА) во многом обусловлены как особенностями самого синтеза, так и последующей ориентацией пленок ПА методом механического растяжения [1, 2]. С другой стороны, ориентация пленок ПА может быть достигнута и в процессе полимеризации на ориентирующих подложках, при этом пленки ПА имеют более совершенную структуру и содержат меньше дефектов в цепи сопряжения [3]. В настоящее время актуальной задачей является выяснение механизма переноса носителей заряда в ориентированном ПА.

В работе исследованы структура и температурная зависимость проводимости ориентированных пленок ПА, синтезированных методом Латтинжера [4]. Полимеризация ацетилена проводилась в узких зазорах между параллельными стеклянными пластинами. Гель ПА наносился в атмосфере аргона на стеклянные подложки с предварительно напыленными на них золотыми контактами. После высушивания геля в атмосфере аргона на подложках формировались пленки ПА размером 20×10 мм, толщиной 15–20 мкм. Анализ пленок методом ИК-спектроскопии показал, что доля транс-изомера составляла 43 %. Для пленок ПА были характерны малая дефектность и довольно слабое допирование катализатором. Легирование иодом проводилось из газовой фазы в течение 3–40 ч. Перед легированием проводилась предварительная откачка пленок ПА до вакуума 10^{-5} Торр. Концентрация иода в пленках $[(\text{CH})^y(\text{I}_2)_x]_z$ определялась по увеличению веса пленки и при максимальном легировании составляла $y \sim 9.5$ мол. %.

Проводимость легированных пленок ПА измерялась в направлении, параллельном σ^{\parallel} и перпендикулярном σ^{\perp} плоскости пленки. Во втором случае на поверхность легированной пленки ПА напылялся золотой электрод. Измерения проводились четырех- и двухзондовым методом. Измерения термоэдс указывали на проводимость p -типа.

1. Экспериментальные результаты

Исследования структуры нелегированных пленок ПА с помощью сканирующего электронного микроскопа и методами рентгеноструктурного анализа показали наличие в исследуемых образцах надмолекулярных образований, имеющих микрофибриллярный характер. Было установлено, что фибриллы расположены в основном в плоскости пленки с разбросом $\pm 40^\circ$ относительно горизонтали (рис. 1), что указывает на

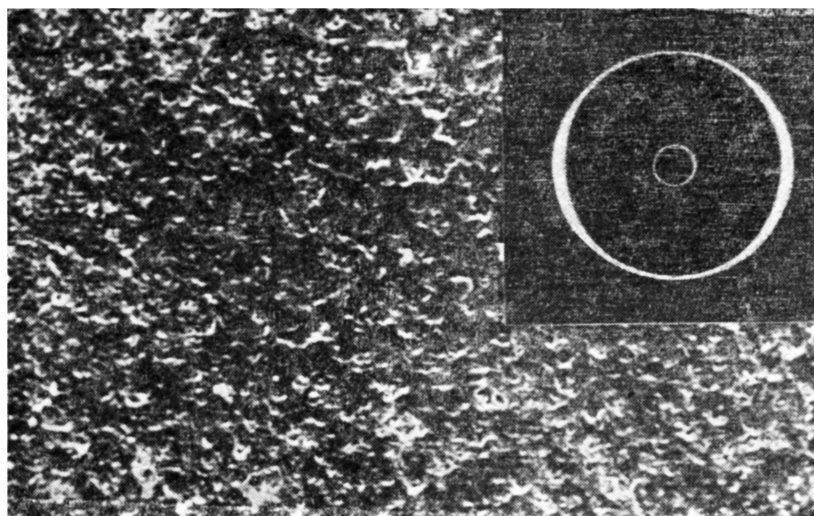


Рис. 1. Структура нелегированных пленок ПА: микрофотография поверхности ПА в сканирующем электронном микроскопе (увеличение $\times 5000$).

На вставке: — рентгенограмма пленки ПА.

возникновение плоскостной текстуры в процессе полимеризации ПА в узком зазоре между стеклянными пластинами.

В результате легирования иодом проводимость пленок ПА при комнатной температуре σ_{300} к возрастала с 10^{-7} до 10^2 $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. В легированных пленках ПА была обнаружена аномально большая анизотропия

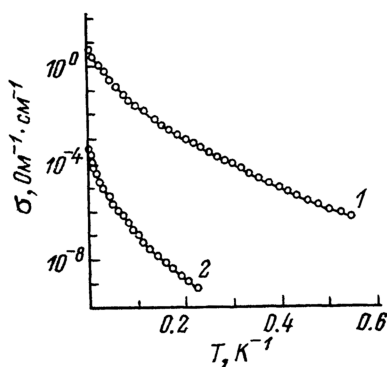


Рис. 2. Температурная зависимость проводимости легированного иодом ориентированного полиацетилена ($y \sim 8$ мол.%), измеренная вдоль σ^{\parallel} (1) и поперек σ^{\perp} (2) плоскости пленки.

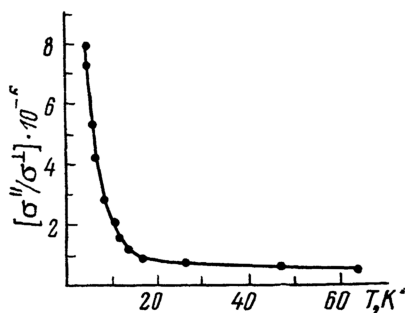


Рис. 3. Температурная зависимость анизотропии проводимости.

продольной и поперечной проводимости $\sigma^{\parallel}/\sigma^{\perp}$, достигающая при 300 К величины 10^3 — 10^4 для пленок ПА с $y \sim 6$ — 8 мол.%. Это значительно превышает анизотропию проводимости пленок ПА, ориентированных механическим сдвигом, измеряемую параллельно и перпендикулярно

направлению сдвига, величина которой составляла для ПА Наарманна ~ 23 [5] и ~ 118 для ПА Ширакавы [6].

Температурные зависимости проводимости $\sigma(T)$ ориентированных пленок ПА представлены на рис. 2. Как и в случае неориентированных пленок ПА [7], несмотря на высокие значения σ_{300} к, зависимость $\sigma(T)$ для всех образцов не является металлической и имеет активационный характер. При $T > 100$ К $\sigma(T)$ описывается законом

$$\sigma'(T) = \sigma_0 \exp[-E_0/kT], \quad (1)$$

где $E_0 = 5 \div 6$ мэВ, а при $T < 100$ К наблюдался переход к скользящей энергии активации

$$\sigma''(T) = \sigma_0 \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^m\right], \quad (2)$$

где $m = 0.5$. Характер зависимости $\sigma^\perp(T)$ аналогичен $\sigma^\parallel(T)$, при этом величина $\sigma^\parallel/\sigma^\perp$ с понижением температуры резко возрастает (рис. 3)

В неупорядоченных системах проводимость может быть разложена на частотно-независимую σ_{dc} и частотно-зависимую σ_{ac} составляющие.

В легированных образцах ПА σ_{dc} достаточно велика, поэтому зависимость $\sigma_{ac}(\omega)$ может наблюдаться лишь в области высоких частот [8]. Как видно из рис. 4, зависимость $\sigma_{ac}(\omega)$ для ориентированных пленок ПА меняет свой характер по мере понижения температуры и с ростом ω . Так, если для образца 1 ($y \sim 8$ мол.%) при $T = 4.2$ К зависимость $\sigma_{ac}(\omega)$ в диапа-

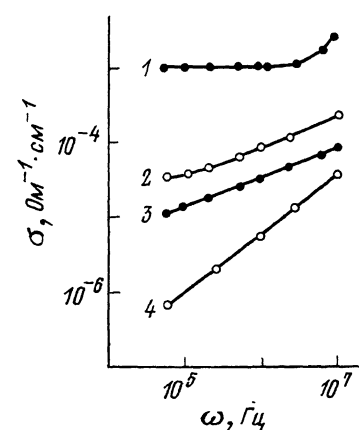


Рис. 4. Частотная зависимость проводимости легированных иодом ориентированных пленок ПА при различных концентрациях иода y (1, 3 — 0.08; 2, 4 — 0.06) и $T = 4.2$ (1, 2), 1.8 К (3, 4).

зоне частот $\omega = 5 \cdot 10^4 \div 10^7$ Гц практически отсутствует, то уже при $T = 1.8$ К $\sigma_{ac}(\omega)$ возрастает по степенному закону

$$\sigma_{ac}(\omega) \sim \omega^p(T), \quad (3)$$

где $p \sim 0.4$. Для менее легированного образца 2 зависимость (3) с $p \sim 0.4$ наблюдается уже при $T = 4.2$ К, а при $T = 1.8$ К показатель степени возрастает до значения $p \sim 0.8$.

2. О б с у ж д е н и е

Как было показано, пленки ориентированного ПА имеют фибриллярную структуру. Из этого следует, что макроскопический перенос заряда в такой неоднородной системе есть суперпозиция различных механизмов, таких как перенос заряда внутри цепи сопряжения, с цепи на цепь и с фибриллы на фибриллу (рис. 5) [9]. Наибольший интерес представляет механизм проводимости непосредственно вдоль цепи сопряжения, описываемый, в частности, теорией солитонов [10]. Однако, как правило, полимерные цепи, из которых построены фибриллы, не совершенны и обладают большим количеством дефектов. Поэтому в пленках ПА основными, на наш взгляд, являются такие механизмы транспорта, как перенос с цепи на цепь и с фибриллы на фибриллу. Такие механизмы описываются, как правило, различными прыжковыми и туннельными моделями [11-13].

В нашем случае характер температурной зависимости проводимости на постоянном (по закону (2) с $m = 0.5$) и переменном (по закону (3) с $p < 1$)

токе позволяет сделать вывод о прыжковом механизме переноса носителей заряда в исследуемых ориентированных пленках ПА как в продольном, так и в поперечном направлениях. Этот механизм, на наш взгляд, более предпочтителен для описания наших экспериментальных данных, чем, например, модель туннелирования Шенга [13], которая предсказывает независимость $\sigma_{ac}(T)$ от температуры при $T \rightarrow 0$.

Несомненно, особый интерес представляет большая величина анизотропии продольной и поперечной проводимости в ориентированных пленках ПА. К этому эффекту, по-видимому, приводит расположение микрофибрилл в одной плоскости, происходящее во время синтеза и последующего высушивания пленок. Существенно более низкая проводимость в направлении, перпендикулярном плоскости пленки, может быть обусловлена, например, меньшей плотностью упаковки элементов надмолекулярной структуры (фибрилл) в этом направлении и как следствие меньшим количеством сопряженных участков и контактов между фибриллами. С другой стороны, высокая величина анизотропии может быть связана со слоистым характером структуры на микроуровне. (В настоящий момент мы не располагаем достаточным количеством данных, чтобы сде-

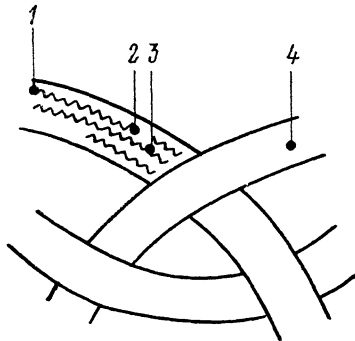


Рис. 5. Суперпозиция различных механизмов проводимости в полиацетилене с микрофибриллярной структурой: внутри цепи (1—2), между цепями (2—3), между фибриллами (3—4).

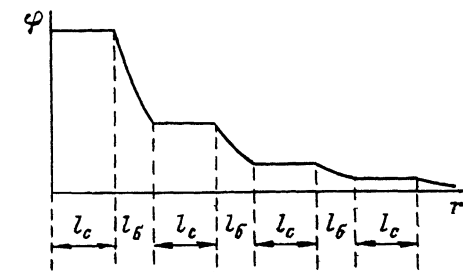


Рис. 6. Волновая функция локализованного состояния в анизотропном ПА [15].

лать окончательный вывод). Этот результат коррелирует с наблюдавшейся ранее анизотропией диэлектрической постоянной ϵ^{\parallel} и ϵ^{\perp} в ориентированных растяжением пленках ПА [14].

Принимая во внимание такие особенности структуры пленок ПА, характер наблюдаемых зависимостей $\sigma_{ac}(T)$, $\sigma_{ac}(\omega)$ может быть объяснен моделью анизотропной прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка [15]. Согласно этой модели, волновая функция локализованного состояния является не сферически-симметричной, а эллипсоидальной. При этом длина поперечной оси эллипсоида сравнима с расстоянием между ближайшими цепями, а продольная ось пропорциональна длине цепи сопряжения. Согласно модели [15], проводящий полимер состоит из сопряженных областей длиной l_c , разделенных барьерами шириной l_b . Волновая функция локализованного состояния спадает немонотонно: внутри области сопряжения амплитуда ее постоянна, а в области барьера резко падает (рис. 6). Радиус локализации при этом описывается выражением

$$\alpha^{-1} = ml_c + \alpha_0^{-1}, \quad (4)$$

где α_0^{-1} — радиус локализации в отсутствие областей сопряжения, m — количество сопряженных областей. Если m велико, то радиус локализации пропорционален длине сопряжения.

Поскольку в направлении, перпендикулярном плоскости пленки ПА, количество сопряженных областей незначительно, то и волновая функция локализованного состояния будет спадать быстрее, что, по-видимому, и приводит к аномально высокой анизотропии проводимости.

Таким образом, метод синтеза ПА в зазорах между пластинами позволяет получить пленки с плоскостной текстурой в расположении микрофибрилл, что приводит к аномально большой анизотропии проводимости легированных образцов. При этом проводимость носит прыжковый характер как вдоль, так и поперек оси текстуры.

В заключение авторы выражают благодарность В. М. Тучкевичу за полезное обсуждение результатов.

Список литературы

- [1] Naarmann H., Theophilou N. // *Synth. Met.* 1987. V. 22. N 1. P. 1—5.
- [2] Basescu N., Liu Z., Moses D., Heeger A., Naarmann H., Theophilou N. // *Nature* 1987. V. 327. N 6121. P. 403—405.
- [3] Araya K., Mukoh A., Narahara T., Akagi K., Shirakawa H. // *Synth. Met.* 1987. V. 17. N 1—3. P. 247—252.
- [4] Enkelmann V., Lieser G., Muller W., Wegner G. // *Angew. Macromol. Chem.* 1981. V. 94. P. 106—117.
- [5] Schimmel T., Rieb W., Gmeiner J., Denninger G., Schwoerer M., Naarmann H., Theophilou N. // *Solid St. Comm.* 1988. V. 65. N 11. P. 1311—1315.
- [6] Park Y. W., Park C., Lee Y. S., Yoon C. O., Shirakawa H., Suezaki Y., Akagi K. // *Solid St. Comm.* 1988. V. 65. N 2. P. 147—150.
- [7] Алешин А. Н., Гук Е. Г., Кобрянский В. М., Шлимак И. С. // *ФТТ.* 1990. Т. 32. № 10. С. 3066—3070.
- [8] Ehinger K., Summerfield S., Bauhofer W., Roth S. // *S. Phys. C.* 1984. V. 17. N 21. P. 3753—3762.
- [9] Roth S., Bleier H. // *Advances in Physics.* 1987. V. 36. N 4. P. 385—462.
- [10] Heeger A., Kivelson S., Schrieffer J., Su W. // *Rev. Mod. Phys.* 1988. V. 60. N 3. P. 781—850.
- [11] Mott N. F., Davis E. A. *Electronic processes in Non-Crystalline Materials.* Oxford, Clarendon Press, Sec. Ed., 1979.
- [12] Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. *Электронные свойства легированных полупроводников.* М., 1979. 416 с.
- [13] Sheng P. // *Phys. Rev. B.* 1980. V. 21. N 6. P. 2180—2195.
- [14] Fincher C. R., Ozaki Jr. M., Tanaka M., Peebles D., Lanchlan L., Heeger A. J., McDiarmid A. G. // *Phys. Rev. B.* 1979. V. 20. N 4. P. 1589—1602.
- [15] Roth S., Bleier H., Pukacki W. // *Faraday Discuss. Chem. Soc* 1989. V. 88. P. 223—233.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
21 мая 1991 г.