

УДК 541.64:537.226

ПЕРЕХОД ДИЭЛЕКТРИК-ПОЛЯРОННЫЙ МЕТАЛЛ В ДОПИРОВАННОМ ПОЛИМЕРЕ

© 1995 г. А. Ю. Жеребов, А. Н. Лачинов

Институт физики молекул Уральского научного центра Российской академии наук
450000 Уфа, ул. К. Маркса, 6
Поступила в редакцию 15.12.94 г.

Рассмотрена возможность создания поляронной решетки в пленках допированного электроактивного полимера методом термостимулированных токов. Проанализированы условия, необходимые для этого, а также свойства возникающего высокопроводящего металлоподобного состояния.

Недавно в тонких пленках поли(3,3'-фталидилен-4,4'-бифенилилена) (ПФБ) был обнаружен переход типа диэлектрик-металл, возникающий под воздействием одноосного давления [1], электрического поля [2], термостимулированных токов [3]. В результате такого перехода формировалась высокопроводящая фаза, обладающая металлоподобной зависимостью проводимости от температуры вплоть до 1 К.

Появление металлоподобной проводимости может быть объяснено с точки зрения модели поляронной решетки, предложенной Кивельсоном и Хигером [4]. Идея заключается в том, что при достижении некоторой критической концентрации примесей в полимере формируется трехмерная полярная решетка. При этом в запрещенной зоне возникает полузаполненная зона, стабилизирующаяся зонными корреляционными эффектами, в которой электроны делокализованы. В такой системе проводимость может иметь металлоподобный характер, а при определенных условиях возможна и сверхпроводимость.

В настоящей работе мы рассматриваем возможность формирования подобной решетки в ПФБ. В качестве образцов использовали пленки ПФБ толщиной 10 - 200 мкм. При такой толщине относительно невелики влияние поверхности и концентрация ловушечных состояний в объеме. Ловушечную структуру в этих образцах задавали с помощью допирования, что позволяло создавать в объеме пленки необходимую концентрацию сравнительно однородных ловушечных состояний.

Образцы готовили методом полива из раствора. Допирование производили в парах йода. Измерения осуществляли в электродной конфигурации типа сэндвич металл-полимер-металл. В качестве электродного материала использовали платину.

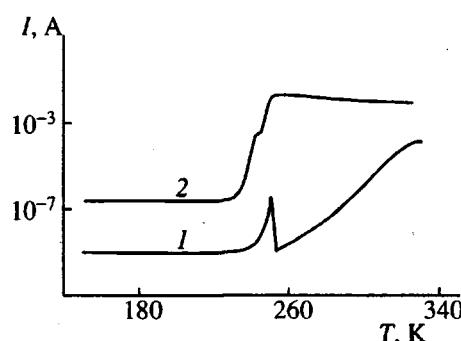
Для создания полярных состояний применяли метод термостимулированной ионизации ловушек [3]. Использование этого метода позволяло создавать такие состояния достаточно равномерно в объеме образца и управлять их концентрацией путем варьирования скорости нагревания.

На рисунке изображены зависимости силы тока, протекающего через образец при фиксированном значении напряжения, от температуры. Кривые получены при нагревании с постоянной скоростью.

Кривая 1 соответствует образцу, содержащему 38 мол. % йода. Ниже $T_c \sim 255$ К проводимость такого образца слабо растет с повышением температуры. В области T_c наблюдается пик термостимулированных токов (ТСТ), после чего зависимость проводимости от температуры заметно усиливается. Сила ТСТ растет с увеличением концентрации донора и скорости нагревания.

Если концентрация йода в образце превышает 50 мол. %, значение ТСТ может быть настолько велико, что образец переходит в высокопроводящее состояние (ВПС) (кривая 2). Значение удельной проводимости полимерной пленки в таком состоянии составляет $\sim 10^{-2}$ ($\text{Ом} \cdot \text{см}$) $^{-1}$, ее температурная зависимость приобретает металлоподобный характер. Такой тип зависимости сохраняется при охлаждении. Кроме того, в результате перехода в ВПС полимерная пленка теряет свою эластичность и становится хрупкой.

Помимо определенной концентрации донора для перехода образца в ВПС необходимо соблюдение еще одного условия, а именно, сила ТСТ должна



Зависимость силы тока, протекающего через образцы с различной концентрацией донора при фиксированном значении напряжения, от температуры. Скорость нагревания 3 град/мин. Концентрация йода 38 (1) и 53 мол. % (2).

быть достаточно велика. При низких скоростях нагревания, когда ТСТ слабы, перехода в ВПС не наблюдается даже при высоких концентрациях донанта. В этом случае температурная зависимость проводимости имеет вид, аналогичный виду кривой 2.

При последующем охлаждении образец может либо остаться в металлоподобном состоянии, либо вблизи T_c вернуться в исходное полупроводниковое состояние.

В первом случае образец может быть возвращен в исходное состояние путем приложения импульсов напряжения амплитудой $\sim 10 - 50$ В и длительностью ~ 1 мкс.

Образец также теряет свою высокую проводимость в случае уменьшения концентрации донанта. Этого можно добиться, например, выдержкой образца при достаточно высокой температуре. Характерно, что "вылет" йода из области, перешедшей в металлоподобное состояние, идет значительно медленнее, чем из соседних областей с полупроводниковым характером проводимости.

Все эти факты указывают на то, что в дипированной полимерной пленке под воздействием термостимулированных токов происходит формирование новой фазы, по своим свойствам резко отличающейся от исходной. Причем такой переход обратим: уменьшая концентрацию донанта можно восстановить исходную эластичность и проводимость.

По своим электрофизическим свойствам металлоподобная фаза в толстых дипированных пленках ПФБ аналогична соответствующей фазе в тонких недипированных пленках этого полимера, но формируется не в виде узких каналов, как это имеет место в последних [5, 6], а, по-видимому, занимает все пространство между электродами. Вероятно, это обусловлено более равномерным распределением ловушечных состояний, инициируемых введением атомов донанта, по сравнению с их распределением в недипированных тонких образцах, где причиной их появления являются неоднородности и внутренние напряжения полимерной пленки.

Тот факт, что переход в устойчивое металлоподобное состояние наблюдается лишь тогда, когда термостимулированные токи достигают достаточно большой величины, указывает на необходимость достижения, хотя бы на короткий промежуток времени, высокой концентрации свободных носителей заряда в объеме образца. Это может осуществляться различными способами. Например, за счет инъекции носителей из электродов, за счет полевой или терми-

ческой ионизации ловушечных состояний и т.д. Первые два варианта могут иметь место при переключении в сильном электрическом поле [2], последний – при термостимулированном переключении.

Причем такие процессы стимулируют комплексообразование между молекулами ПФБ и йода и, в результате, сшивку отдельных полимерных цепей между собой полийодными мостиками по схеме, предложенной в работе [7]. Этим можно объяснить потерю эластичности дипированной пленки ПФБ при переходе ее в металлоподобное состояние. Такая сшивка может определять и трехмерный характер металлоподобной фазы в дипированной пленке, а также ее устойчивость после релаксации избыточных носителей.

Взаимодействие полимерных цепей посредством йода может иметь также важное значение для подавления неустойчивости Пайерлса и предотвращения локализации электронных состояний в металлоподобной фазе, как это предложено, например, для объяснения металлической проводимости в полиакрилене [8, 9] и полианилине [10].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и фонда АН Республики Башкортостан.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лачинов А.Н., Жеребов А.Ю., Корнилов В.М. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 52. В. 2. С. 742.
2. Zherebov A.Yu., Lachinov A.N. // Synth. Met. 1992. V. 46. № 2. P. 181.
3. Lachinov A.N., Zherebov A.Yu., Zolotukhin M.G. // Synth. Met. 1993. V. 59. № 3. P. 377.
4. Kivelson S., Heeger A.J. // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 55. № 3. P. 308.
5. Скальдин О.А., Жеребов А.Ю., Лачинов А.Н., Чувыров А.Н., Делев В.А. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 51. В. 3. С. 141.
6. Kornilov V.M., Lachinov A.N. // Synth. Met. 1992. V. 53. № 1. P. 71.
7. Novoselov I.V., Zolotukhin M.G., Nikiforova G.I., Karpina A.P., Shishlov N.M., Lachinov A.N., Sangalov Yu.A. // Makromol. Chem. 1993. B. 194. S. 973.
8. Kivelson S.A., Heeger A.J. // Synth. Met. 1988. V. 22. № 4. P. 371.
9. Javadi H., Chakraborty A., Li C., Theophilou N., Swanson D.B., MacDiarmid A.G., Epstein A.J. // Phys. Rev. B. 1991. V. 43. № 3. P. 2183.
10. Wang Z.H., Scherr E.M., MacDiarmid A.G., Epstein A.J. // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. № 8. P. 4190.

Insulator–Polaron Metal Transition in a Doped Polymer

A. Yu. Zherebov and A. N. Lachinov

Institute of Molecular Physics, Ural Division, Russian Academy of Sciences
ul. K. Markska 6, Ufa, 450000 Russia

Abstract – The possibility to develop a polaron lattice in the films of doped electroactive polymer was studied using the method of thermostimulated currents. The conditions for achieving this goal and the properties of the resulting highly conductive metallike state of the polymer are discussed.