

НЕТРАДИЦИОННЫЙ МЕХАНИЗМ ДОПИРОВАНИЯ В ПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДАХ

А.Н.Лачинов, М.Г.Золотухин

*Отдел физики Башкирского научного центра АН СССР
450057, Уфа*

Поступила в редакцию 3 апреля 1990 г.

После переработки 18 февраля 1991 г.

В работе представлены результаты исследования механизма допирования в несопряженном полимере полидифениленфталиде, приводящем к возникновению металлоподобной проводимости. Особенностью этого процесса является трехстадийное преобразование электронной подсистемы полимера и возникновение на последней стадии поляронной решетки.

На факт увеличения проводимости при допировании в несопряженном полимере полидифениленфталиде указывалось ранее в работе ¹. Однако, информация о возможном молекулярном механизме допирования отсутствует. Ин-

интерес к данному вопросу возрастает в связи с обнаружением в тонких пленках этих полимеров высокой спонтанной проводимости и аномально высокой чувствительности последней к давлению^{2,3}.

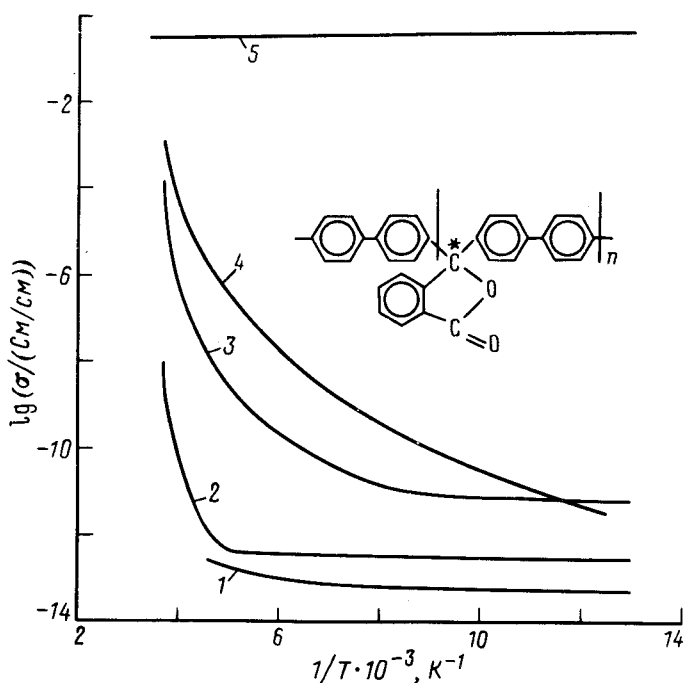


Рис. 1. Температурная зависимость проводимости полидифенилфталата при разной концентрации допанта, концентрации I_2 соответствуют: 1 - 15%, 2 - 30%, 3 - 50%, 4 - 68%. На вставке - структурная формула полимера, звездочкой обозначен четвертичный углерод

Допирование тонких пленок полимеров толщиной 5-20 мкм проводилось в парах йода по традиционной методике. На рис.1 приведены результаты измерения температурной зависимости проводимости пленок полимера при разной концентрации допанта. По мере ее увеличения происходит рост проводимости во всем температурном интервале. На зависимости четко выделяются две области: низкотемпературная со слабой зависимостью $\sigma(T)$ и высокотемпературная с сильной зависимостью. При низких температурах $\sigma(T)$ подчиняется закону Мотта и описывается функцией вида: $\sigma = \sigma_0 \exp(-W/kT)^n$, где $n < 1$. При этом W меняется от концентрации слабо, составляя величину $\sim 0,5$ эВ. Необходимо сразу оговориться, что узкий температурный интервал не позволяет достаточно точно определить показатель функции под экспонентой. На этом участке зависимости, по-видимому, реализуется прыжковый механизм переноса заряда в полимерном образце. При температуре выше 250 К наблюдается резкий рост проводимости, который ранее был объяснен температурным возбуждением биполяронов¹.

Наиболее существенные изменения в характере проводимости происходят при превышении концентрации допанта 50 мас%, т.е. такой концентрации, когда количество ионов допанта приближается к числу элементарных звеньев в цепи молекулы. Электропроводность становится металлоподобной и практически не зависит от температуры, слабо возрастая при ее уменьшении. Этот

результат является неожиданным, так как металлоподобная температурная зависимость проводимости редко наблюдается в сопряженных допированных полимерах даже таких, как полиацетилен ⁴. В данном случае такая зависимость получена в несопряженном полимере, допированном йодом, причем удельная электропроводность невысока и составляет около $10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

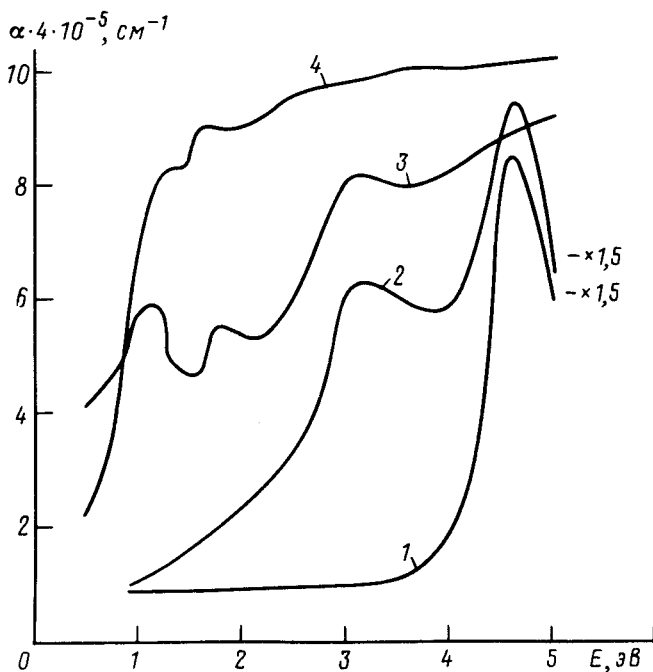


Рис. 2. Спектры поглощения допированного йодом полидифениленфталида: 1 - $C_{I_2} = 0\%$, 2 - $C_{I_2} = 20\%$, 3 - $C_{I_2} = 45\%$, 4 - $C_{I_2} = 58\%$

Для выяснения деталей механизма допирования были проведены исследования оптических спектров поглощения. На рис.2 представлены оптические спектры полимерных пленок в видимом и УФ-диапазонах, изменения в которых можно разделить на три стадии. На первой (кривая 2) в спектре поглощения начинает формироваться примесная полоса с максимумом на 3,3 эВ. Увеличение концентрации допанта до 15–20% приводит к росту примесной и собственной полос поглощения. На второй стадии $C > 20\%$ (кривая 3) происходит значительное уширение и смещение этой полосы поглощения в ближнюю ИК-область спектра. При последующем увеличении количества допанта до 50–60% смещение достигает 2,5 эВ. Край поглощения формируется в области 0,8 эВ. Эта стадия сопровождается значительным "размытием" собственных полос поглощения полимера.

Анализ формы длинноволнового края поглощения допированных образцов показал, что переход от первой ко второй стадии сопровождается существенным изменением его формы. На второй стадии зависимость коэффициента поглощения от частоты падающего излучения начинает подчиняться правилу Урбаха ⁵. Формирование урбаховского края при концентрации допанта выше некоторого значения свидетельствует о существенном вкладе в оптические переходы делокализованных состояний электронов. Такое поведение $\alpha(\omega)$ на

краю поглощения типично для сопряженных полимеров ⁶. В нашем случае это возможно лишь за счет увеличения интеграла перекрытия волновых функций π -электронов соседних ариленовых звеньев при понижении потенциального барьера на четвертичном атоме углерода, отмеченном на рисунке звездочкой $\overset{*}{C}$. На третьей стадии допирования (кривая 4), когда концентрация допанта превышает 50 мас%, происходит общее уменьшение коэффициента поглощения и расщепление сплошного спектра на три полосы. Первая расположена в УФ-области на 3,3 эВ, вторая с максимумом на 1,8 эВ, третья - на 1,2 эВ. Спектр принимает вид подобный тому, который имеют допированные сопряженные полимеры. Частичный анализ оптических свойств был проведен в работе ⁷ в рамках поляронной модели. Однако необходимо отметить одно противоречие, которое не было учтено в той работе. Обычно поляронное поглощение и, связанные с ним поляронные состояния, образуются при энергиях меньших энергии, соответствующей ширине запрещенной зоны. В нашем случае поляронная структура спектра формируется в пределах существующей полосы поглощения. Очевидно этот факт требует самостоятельного рассмотрения. Однако, в рамках данной работы отметим совпадение стадий оптического расщепления и перехода по проводимости в металлоподобное состояние. В настоящее время часто переход в металлическое состояние в полимерах с невырожденным основным состоянием связывают с формированием поляронной решетки ^{8,9}. По-видимому, в данном случае мы имеем пример такого перехода. Для интерпретации явлений, происходящих на трех стадиях допирования необходимы дополнительные сведения, в частности, о характере взаимодействия и координации допанта с молекулой полимера. В связи с этим представляют интерес данные ИК- и ЯМР ¹³C-спектроскопии. Кратко их можно представить так. На первых двух стадиях допирования происходит значительное уширение и увеличение интенсивности ИК-линии, соответствующей колебаниям карбоксильной группы бокового фрагмента (1700 см^{-1}). На третьей возрастает бесструктурный фон, "размывающий" колебательный спектр. На спектрах ЯМР при допировании зафиксировано наибольшее смещение двух линий: четвертичного углерода $\overset{*}{C}$ и карбоксильной группы. Смещения происходят в противоположных направлениях так, что за счет взаимодействия с ионом допанта на углероде карбоксильной группы увеличивается отрицательный заряд, а на четвертичном углероде - положительный. Эти данные свидетельствуют о том, что допант координируется с карбоксильной группой фталидного фрагмента. В результате этого процесса происходит понижение потенциального барьера на $\overset{*}{C}$ для π -электронов ароматической системы в основной цепи полимера.

Суммируя полученные результаты процесс допирования в полифениленфталиде можно представить следующим образом. 1) На первом этапе происходит образование комплекса с переносом заряда типа полимер + йод, причем йод координируется с карбоксильной группой бокового фрагмента, на четвертичном углероде $\overset{*}{C}$ локализуется положительный заряд. Наличие последнего понижает потенциальный барьер для π -электронов соседних ариленовых звеньев и потому способствует их делокализации. 2) На втором этапе, когда концентрация таких попарно-сопряженных участков увеличивается настолько, что происходит их объединение в более протяженных по цепи образования, наблюдается рост проводимости, формируется урбаховский край и происходит аномально сильное смещение края поглощения в ближнюю ИК-область. 3) Третий этап соответствует такой концентрации, при которой практически на каждое звено макромолекулы приходится по одному иону допанта.

Это приводит к переходу π -электронной подсистемы полимера в делокализованное состояние. Дальнейшее увеличение концентрации, по-видимому, приводит к процессу допирования полимера по традиционному механизму и формированию поляронной решетки.

Таким образом, в полимерах класса полиариленфталидов высокая проводимость при допировании возникает вследствие модификации электронной структуры полимера в процессе допирования, которая создает благоприятные условия для делокализации π -электронов.

Литература

1. Лачинов А.Н., Золотухин М.Г., Жеребов А.Ю. и др. Письма в ЖЭТФ, 1986, 44, 272.
 2. Скалдин О.А., Жеребов А.Ю., Лачинов А.Н. и др. Письма в ЖЭТФ, 1990, 51, 141.
 3. Лачинов А.Н., Жеребов А.Ю., Корнилов В.М. Письма в ЖЭТФ, 1990, 52, 742.
 4. Masubuchi S., Misoguchi K., Mizuno K. et al. Synthetic Metal, 1987, 22, 41.
 5. Urbach F. Phys.Rev., 1953, 92, 1324.
 6. Бразовский С.А., Кирова Н.Н. Письма в ЖЭТФ, 1981, 33, 6.
 7. Лачинов А.Н., Селезнева О.А., Валеева И.Л., Золотухин М.Г. ЖПС, 1989, 51, 814.
 8. Kivelson S., Heeger A.J. Phys. Rev. Lett., 1985, 55, 308.
 9. Stafstrom S., Bredas J.L., Epstein A.J. et al. Phys. Rev. Lett., 1987, 59, 1464.
-