

БИПОЛЯРОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ПОЛИМЕРОВ, СТИМУЛИРОВАННАЯ АНОМАЛЬНОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬЮ БОКОВЫХ ФРАГМЕНТОВ МОЛЕКУЛ

*А.Н.Лачинов, М.Г.Золотухин, А.Ю.Жеребов,
С.Н.Салазкин, А.Н.Чувыров, И.Л.Валеева*

Приводятся результаты исследований электрофизических свойств нового класса проводящих полимеров – полиариленфталидов. Экспериментально показано, что переход в проводящее состояние по температуре связан с образованием биполяронов в полимерной цепи.

Исследования биполяронных состояний в проводящих полимерах в последнее время привлекают большое внимание в связи с возможностью реализации в них сверхпроводящего состояния¹. Условия возникновения и динамика биполяронов зависят от конкретной структуры полимеров. Например, как показано в^{2,3}, в полифенилене биполярон формируется в области между двумя дефектами полимерной цепи при соответствующей концентрации дефектов. Экспериментально биполяронное состояние можно контролировать по изменению оптических и электрофизических свойств полимеров.

В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования электропроводящих и оптических свойств нового класса проводящих полимеров, перенос заряда в которых определяется свойствами и структурой боковых фрагментов молекул. Типичными представителями этого класса являются полиариленфталиды⁴ $(-\overset{\text{C}}{\underset{\text{B}}{\text{C}}}-\text{A}-)$, А – дифенилен, В – фталидная группа, С – углерод. В них имеется группа атомов типа С–О–С, обладающая сильными акцепторными свойствами. Общая структурная формула исследованных в настоящей работе полимеров приведена на рис. 1. Образцы полимеров представляли собой однородные пленки толщиной 10 – 150 мкм с преимущественной ориентацией молекул перпендикулярно поверхности. Последняя контролировалась поляризационно-оптическим методом коноскопических картин⁵. Электропроводность образцов на постоянном токе измерялась в направлении перпендикулярном поверхности пленки. Платиновые электроды обес-

печивали омический контакт, охранное кольцо вокруг одного из электродов позволило устранить поверхностные токи. На переменном токе измерения проводились с помощью моста переменного тока Р 589. Полимеры допировались йодом в результате чего проводимость возрастала от 10^{-15} до 10^{-5} Ом/см при концентрации йода $\sim 40\%$ и температуре 300 К. Измерения проводились в интервале температур 4,2 – 350 К.

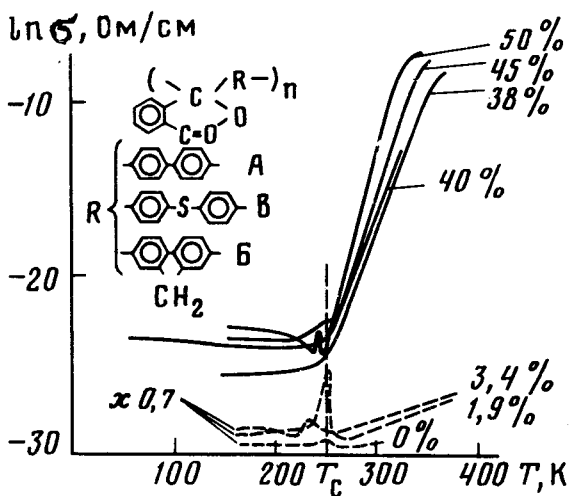


Рис. 1. Зависимость проводимости полидифенилфталаида от температуры: ———— — постоянный ток, - - - - переменный частотой $\omega = 1$ кГц. А — полидифенилфталаид, Б — полифлуоренилфталаид, В — полидифенилсульфидфталаид

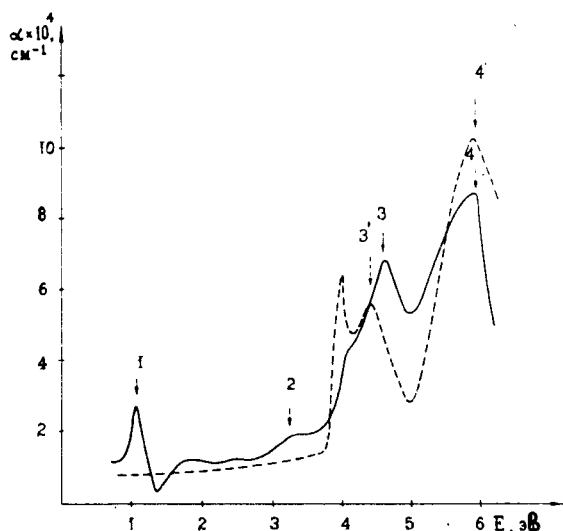


Рис. 2

Рис. 2. Спектр поглощения полифлуоренилфталаида ———— — допированного йодом — 30%, - - - — не допированного. 1, 2 — биполярные полосы поглощения; 3, 3', 4, 4' — полосы ароматического поглощения

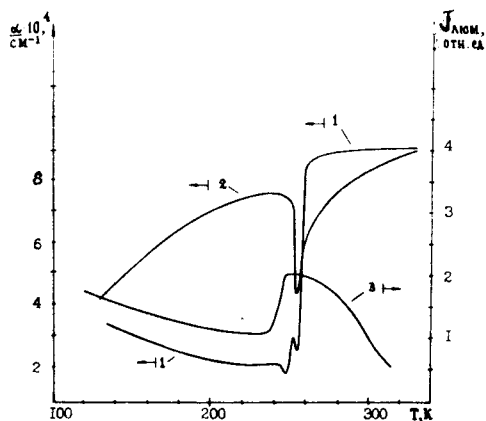


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость коэффициента поглощения света от температуры образца при $\lambda_{\text{пост}} = 400$ нм: 1 — 0,1% раствор фенолфталеина в 2% растворе КОН в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 2 — пленка полифлуоренилфталаида, количество I_2 — 15%; 3 — изменение интенсивности люминесценции полимера с температурой: $\lambda_{\text{возбуждения}} = 336$ нм, $\lambda_{\text{излучения}} = 550$ нм

На рис. 1 представлены температурные зависимости проводимости полидифенилфталаида на постоянном токе для образцов с разной степенью допирования. В интервале 4,2 – 260 К проводимость σ минимальна и не зависит от температуры, но выше 260 К $\ln \sigma \sim T$. Причем в интервале 30 К абсолютное изменение составляет 10^5 , граничная температура (T_c) не за-

висит от концентрации допанта. На рис. 1 показаны изменения проводимости на переменном токе частотой 1 кГц от температуры, хорошо совпадающие с результатами измерений на постоянном токе. Различия касаются только абсолютных значений всплеска проводимости в области T_c , который на постоянном токе хорошо проявляется лишь при малых концентрациях I_2 .

Для аморфных систем существование граничной температуры, выше которой резко меняется величина и характер проводимости, связывают с возможностью перехода по электронной подсистеме типа "локализация — делокализация" ⁶. Однако, в данном классе полимеров проводимость в рамках микроскопической модели ⁷ объяснить не удается, так как рентгеноструктурные исследования не зафиксировали изменение структуры полимера от температуры выше T_c . Ответ на этот вопрос дают эксперименты по изучению оптического поглощения в области соответствующих электронных переходов и спектров флуоресценции.

На рис. 2 показаны спектры поглощения полимера при разной концентрации йода. Введение I_2 приводит к формированию двух новых полос поглощения при 3,2 и 1,05 эВ, наличие которых свидетельствует об образовании уровней в запрещенной зоне поляронного или биполяронного типа ³. Малая концентрация спиновых носителей $< 10^{14} \text{ см}^{-3}$, концентрация которых определялась по методу электронного парамагнитного резонанса, позволяет сделать предположение о биполяронной природе уровней. На рис. 3 представлены зависимости коэффициента поглощения допированного I_2 полимера от температуры при фиксированной длине волны, которая соответствует биполяронной полосе поглощения. При температурах 260 — 230 К происходит резкое уменьшение оптического поглощения, что свидетельствует об уменьшении плотности соответствующих состояний в запрещенной зоне. Кривая 2 иллюстрирует изменение коэффициента поглощения от температуры модельного соединения мономерного звена полимерной молекулы — фенолфталеина (ФФ), растворенного в спиртовом растворе щелочи. Природа окраски ФФ в щелочной среде известна ⁸, она связана с раскрытием фталидного цикла и появлением на атоме центрального углерода положительного заряда. Уменьшение оптического поглощения при понижении температуры ниже некоторой критической обусловлено, по-видимому, обратным процессом восстановления связи С—О—С во фталидном фрагменте. Аналогично ведет себя ФФ при воздействии на него одноосного давления ⁹. Дополнительным свидетельством того, что изменение оптических свойств полимера связано с изменением состояния электронной подсистемы во фталидном фрагменте макромолекулы, является резкое уменьшение интенсивности флуоресценции в области температур 260 — 230 К при возбуждении последней в полосе поглощения боковой фталидной группировки рис. 3, кривая 2.

Суммируя проведенные экспериментальные результаты можно заключить, что в допированном полимере выше температуры T_c происходит генерация носителей заряда, обусловленная термическим возбуждением связи С—О—С во фталидном фрагменте молекулы. Наличие такого акцептора как йод приводит к частичному либо полному раскрытию связи, которое в свою очередь индуцирует положительный заряд на атоме центрального углерода в полимерной цепи. Роль йода аналогична роли щелочи в случае ФФ. Биполярон в данном случае представляет собой два положительных заряда, локализованных на атомах углерода, связанных между собой хиноидной структурой.

Таким образом в исследованном классе полимеров вследствие наличия в боковых фрагментах группировок атомов с низкой энергией термического возбуждения электронных связей $\sim 0,05$ эВ, по-видимому, возможна генерация поляронных и биполяронных состояний за счет изменения температуры образца, в отличие от существующей возможности в известных полимерах — путем изменения концентрации допанта.

В заключение авторы выражают благодарность Бразовскому С.А. за полезные обсуждения. Гинодману В.Б. за помощь в проведении низкотемпературных измерений и Горшунову Б.А.

Литература

1. *Brazovskii S., Kirova N., Yakovenko V.* Solid State Comm., 1985, 55, 187.
2. *Bredas J.L., Chance R.R., Silbey R.* Phys. Rev., 1982, B26, 10, 5843.
3. *Fesser K., Bishop A.R., Campbell D.H.* Phys. Rev., 1983, B27, 8, 4804.
4. *Салазкин С.Н., Рафигов С.Р., Толстиков Г.А.* ДАН СССР, 1982, 262, 355.
5. *Шубников А.В.* Кн.: Оптическая кристаллография. М.-Л. изд. АН СССР, 1950, 38.
6. *Шкловский Б.И., Эфрос А.Л.* Кн.: Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979.
7. *Бразовский С.А., Кирова Н.Н., Матвеевко С.И.* ЖЭТФ, 1984, 86, 743.
8. *Ramat-Lucas P.* Compt. rend., 1941, 213, 244.
9. *Пегров А.А., Гоникберг М.Г., Салазкин С.Н., Анели Дж.Н., Выгодский Я.С.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 2, 279.

Поступила в редакцию
28 марта 1986 г.

После переработки
19 августа 1986 г.

Отдел физики и математики БФАН СССР
