

02;05.2;12

©1994

## ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И СПЕКТРЫ ЭПР ДОПИРОВАННЫХ ПРИРОДНЫХ $\pi$ -СОПРЯЖЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

*Ю.А.Лебедев, Л.А.Косых, А.Н.Чувьров*

В настоящее время известны несколько классов  $\pi$ -сопряженных органических полимеров, обладающих способностью в широких пределах менять электропроводность ( $10^{-13}$ – $10^3$  Ом $^{-1}$ см $^{-1}$ ) при химическом или электрохимическом допировании. Эти полимеры состоят в основном из  $\pi$ -сопряженных линейных цепочек типа полиенов (СН) $_x$ , индивидуальных или соединяющих ароматические кольца, либо конденсированных ароматических фрагментов, например типа полиперинафталина [1,2].

С другой стороны, самое широкое практическое применение нашли природные полимеры (так называемые пеки), сконструированные из двумерных  $\pi$ -сопряженных макромолекул ароматического типа, полученные высокотемпературной термообработкой природных органических соединений и смол — нефти, угля, каменноугольной смолы и других [3]. Данные полимеры обладают аморфной структурой благодаря нерегулярному и неконтролируемому развитию в них кластеров конденсированной ароматики размером 5–15 Å [4] (рис. 1). Высокая степень развития углеродного скелета таких кластеров позволяет ожидать, что допирование этих полимеров приведет к увеличению электропроводности  $\sigma$  подобно обычным проводящим полимерам.

В работе сообщается о попытке допирования нефтяных пеков типичным допантом, используемым для допирования проводящих полимеров (йодом) и изучении влияния йодного допинга на электропроводность и поведение сигналов электронного парамагнитного резонанса этих материалов.

В качестве объекта исследования выбран природный  $\pi$ -сопряженный полимер (пек), полученный из тяжелых нефтяных остатков и содержащий значительное количество углерода (с соотношением  $C/H \geq 1.5$ ), обладающий большим молекулярным весом  $M \approx 600$ – $700$  и температурой плавления более  $150$  °С [5]. В исходном состоянии это мелкий порошок темно-коричневого или черного цвета, являющийся хорошим изолятором. На картинах электронной дифракции обнаруживается несколько широких гало, типичных для сильно аморфных материалов.

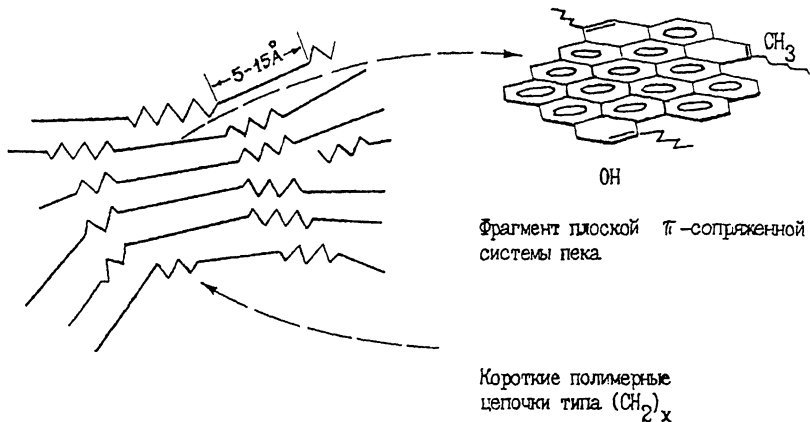


Рис. 1. Модель структуры природного  $\pi$ -сопряженного полимера (пека).

Проводимость на постоянном токе измерялась двузондовым методом в интервале температур 77–300 К. Ячейка для измерения электропроводности состояла из двух пистонов — электродов и цилиндра из изолирующего материала диаметром 5 мм; исследуемый образец толщиной 0.2–0.7 мм запрессовывался при давлениях между 1–5 МПа. Чтобы исключить конденсацию влаги и обмерзание образца при низких температурах, ячейка вакуумировалась. Спектры электронного парамагнитного резонанса измерялись с помощью радиоспектрометра РЭ-1306 ( $\lambda = 3$  см), снабженного низкотемпературной приставкой.

Для получения гомогеннодопированных образцов применялась модифицированная техника циклического допирования [6], при которой порошкообразный образец выдерживался заданное время (от 4–5 часов до 30 суток) в атмосфере собственных паров допанта при температуре 60–80 °С с последующим прогревом при той же температуре в отсутствие йода. Данный цикл повторялся несколько раз. Итоговый состав образца определялся взвешиванием до и после экспозиции в йоде.

Было обнаружено, что при допировании йодом образцов природного  $\pi$ -сопряженного полимера его электропроводность на постоянном токе увеличивается скачком на 4–5 порядков от величины  $\sigma = 10^{-14}$  Ом $^{-1}$ см $^{-1}$ , характерной для исходного полимера при низкой концентрации допанта, затем с повышением уровня допинга рост величины  $\sigma$  замедляется и, наконец, она достигает насыщения при высокой концентрации йода более 50%, максимальная достижи-

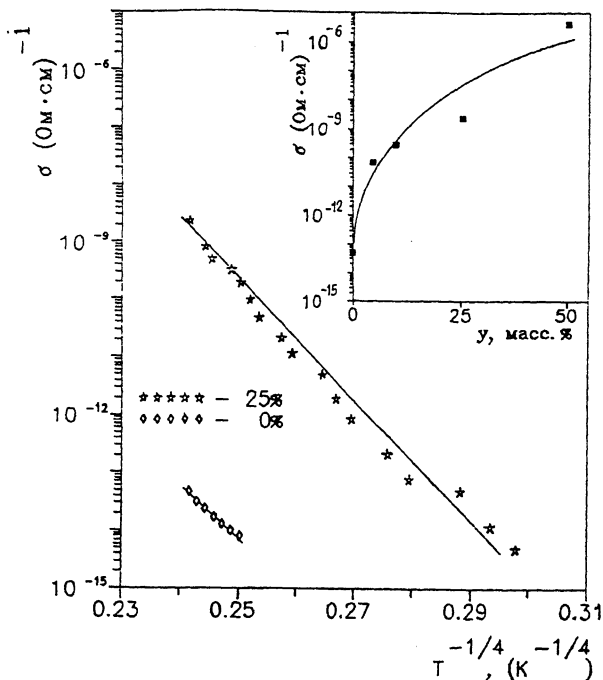
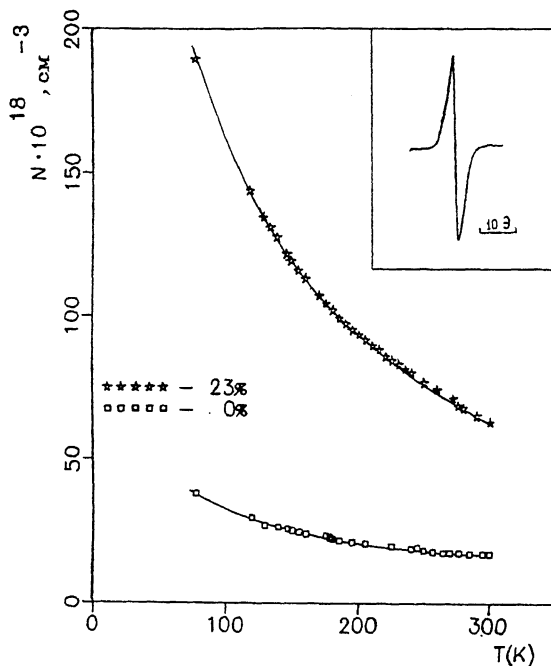


Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности  $\sigma$  исходного и допированного пека (25% йода). На вставке: поведение электропроводности пека при комнатной температуре в зависимости от концентрации йода.

мая проводимость при комнатной температуре составляет приблизительно  $\sigma = 10^{-6}$  Ом<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>. Типичная концентрационная зависимость электропроводности  $\sigma(y)$  допированного йодом полимера приведена на рис. 2. Здесь же дана температурная зависимость электропроводности  $\sigma(T)$  для образца с концентрацией йода 25%, которая дает возможность определить вклады различных возможных механизмов проводимости. Как видно эта зависимость имеет явно неметаллический характер и достаточно хорошо аппроксимируется выражением вида

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp(-T_0/T)^s,$$

где  $\sigma_0$  и  $T_0$  — постоянные, а показатель  $s$  равен 1/4. Подобное температурное поведение электропроводности наблюдается в полиацетилене и других проводящих полимерах [2,7]. Это позволяет считать, что транспорт заряда в природных  $\pi$ -сопряженных полимерах осуществляется по механизму термически активируемых прыжков с пе-



**Рис. 3.** Температурная зависимость концентрации парамагнитных центров исходного и допированного (23% йода) пека. На вставке: форма и ширина линии электронного парамагнитного резонанса допированного пека при комнатной температуре.

ременной длиной [8], который является, по-видимому, доминирующим в этих материалах. Эта модель предполагает существование локализованных  $\pi$ -состояний, непрерывно распределенных в пределах запрещенной зоны; тогда перенос заряда осуществляется путем перескока электрона с одного локализованного состояния в другое. Параметр  $T_0$  в этом случае может быть использован для оценки величины плотности состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$ . Величина  $N(E_F)$  здесь рассчитывается из формулы  $T_0 = \lambda a^3 / k_B N(E_F)$ , где  $a^{-1}$  — эффективный борковский радиус локализованных электронов,  $k_B$  — постоянная Больцмана, а  $\lambda$  — безразмерная константа. Воспользовавшись типичной величиной  $a^{-1} \sim 10 \text{ \AA}$ , что сравнимо с размером фрагмента  $\pi$ -сопряженной системы пека (см. рис. 1),  $N(E_F)$  может достигнуть величины  $\sim 6.0 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3} \text{ эВ}^{-1}$ , которая в целом согласуется с литературными данными для углеродных полимеров подобного типа [9].

В отличие от электропроводности изменения в поведении электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в природных  $\pi$ -сопряженных полимерах при допировании менее значительны.

Спектры электронного парамагнитного резонанса исходного полимера представляют собой одиночную узкую линию с  $g$ -фактором, близким к  $g$ -фактору свободного электрона. Форма и ширина линии при комнатной температуре показаны на вставке к рис. 3 — полуширина  $\Delta H_{pp} = 3.4$  Э и  $g = 2.003$ . При охлаждении до температуры жидкого азота форма линии не меняется и остается приблизительно лоренцевой, не происходит изменения  $g$ -фактора и полуширины, а интенсивность пика слабо увеличивается, так что отношение интенсивностей линии при температуре жидкого азота и комнатной  $R = I_{80}/I_{293}$  близко к 2.0. Для исходного пика 1 неспаренный электрон приходится приблизительно на 5000 атомов углерода,  $N = 1.6 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>.

При допировании йодом в изменении сигнала ЭПР наблюдаются следующие тенденции. Допинг приводит к незначительному увеличению интенсивности пика при всех температурах без заметного изменения  $g$ -фактора и небольшом увеличении полуширины линии. Так, например, в образцах допированных до уровня 23%,  $g$ -фактор по-прежнему имеет величину порядка 2.003,  $\Delta H_{pp} = 4.0$  Э, а число неспаренных электронов увеличивается приблизительно на порядок до величины  $N = 6.3 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup> (рис. 3). Причем величина восприимчивости при комнатной температуре приблизительно пропорциональна концентрации йода в широкой области концентраций (0.5–23%). Температурная же зависимость интенсивности ЭПР сигнала, приведенная на рис. 3, становилась существенно Кюри-подобной. Эффект же от парамагнетизма Паули практически не наблюдается.

Вообще говоря, высокочастотная восприимчивость  $\chi''(\omega)$ , подчиняющаяся закону Кюри, легко интерпретируется с точки зрения классических неспаренных спинов, которые связаны, по-видимому, с нейтральными  $\pi$ -электронными радикалами, делокализованными на изолированном фрагменте конденсированной  $\pi$ -сопряженной системы полимера, а не с носителями заряда, вклад которых мал. Об этом же свидетельствует тот факт, что число неспаренных спинов в природном полимере, определенное методом ЭПР, почти на 4 порядка превосходит концентрацию носителей заряда, найденную из температурного поведения электропроводности  $n_c = N(E_F)k_B T \sim 2 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup>.

## Список литературы

- [1] *Skotheim T.A* (ed.). Handbook of conducting polymers (N.Y.: M.Dekker). 1986.
- [2] *Murakami M., Iijima S., Yoshimura S.* // J. Appl. Phys. 1986. V. 60. P. 3856.
- [3] *Brooks J.D., Taylor G.H.* Chemistry and Physics of Carbon (N.Y.: M.Dekker). 1968. V. 4. P. 243.
- [4] *Yen T.F., Erdman J.G., Polack S.S.* // Anal. Chem. 1961. V. 33. P. 1587.
- [5] *Запорин В.П., Сухов С.В., Садыков Р.Х. и др.* // Хим. тверд. топлива. 1987. В. 4. С. 94.
- [6] *Park Y.W., Heeger A.J., Druy M.A., MacDiarmid A.G.* // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. P. 946.
- [7] *Chiang C.K., Fincher C.R. и др.* // Phys. Rev. Lett. 1977. V. 39. P. 1098.
- [8] *Мотт Р., Девис Э.* Электронные процессы в некристаллических веществах. М., 1982. С. 282.
- [9] *Deroide B., Zanchetta J.V., Diby A.* // Carbon, 1990. V. 29. P. 3.

Отдел физики  
Уфимского научного центра

Поступило в Редакцию  
10 мая 1994 г.

