

## Новый подход к реализации потенциально высокой проводимости полидиацетилена

© В.А. Марихин, Е.Г. Гук, Л.П. Мясникова

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 4 октября 1996 г.)

Высказано предположение, что в монокристаллах различных полидиацетиленов ввиду высокой плотности упаковки их макромолекул происходит допирование только поверхностных слоев структурных образований, что и обуславливает низкий достигнутый уровень проводимости этих сопряженных полимеров. С целью повышения эффективности допирования за счет увеличения отношения поверхности к объему полимера проведено измельчение монокристаллов полидиацетилена-ТНД (поли-1,1,6,6-тетрафенилгексадиндиамин) различными способами. Обнаружена корреляция между степенью измельчения монокристаллов и величиной их проводимости на постоянном токе в легированном состоянии. Достигнуто рекордное для полидиацетиленов значение проводимости ( $3 \cdot 10^{-2}$  S/cm), что более чем на порядок превышает приводимые в литературе величины ( $10^{-3} - 10^{-5}$  S/cm).

В последнее время уделяется огромное внимание изучению уникальных электрофизических и оптических свойств полимеров с сопряженными связями [1]. Наиболее показательным в этом отношении является полиацетилен (ПА), для которого в последние годы было, в частности, экспериментально достигнуто теоретически предсказанное значение проводимости ( $\sigma > 10^5$  S/cm) [2–4]. Однако известно, что ПА (даже демонстрирующий столь высокое значение проводимости) на воздухе весьма чувствителен к окислительной деструкции по дефектным местам макромолекулы. Более интенсивно эта деструкция протекает в нелегированном материале, но и легированный ПА, стабилизированный за счет снятия альтернирования в сопряженных последовательностях и делокализации носителей заряда, снижает значение своей проводимости на два-три порядка за 6–8 недель. Этот недостаток пока не удается до конца преодолеть, несмотря на разработку новых методов синтеза малодефектных полиацетиленовых цепей [2–6]. Последнее обстоятельство обусловило повышенное внимание к исследованию более стабильных проводящих полимеров (таких как полипиррол, полианилин), хотя их электрофизические параметры существенно ниже, чем у ПА [1].

Чрезвычайно интересные свойства демонстрируют такие полимеры с системой сопряженных связей, как полидиацетилены (ПДА), представляющие собой целое семейство полимеров с одинаковым углеродным скелетом, но различными боковыми заместителями [7–10]. Уникальной особенностью полидиацетиленов, отличающей их от остальных сопряженных полимеров, является их способность к твердофазной топохимической полимеризации. Последняя представляет специфический фазовый переход твердого монокристалла мономера в монокристалл полимера. Твердофазная полимеризация открывает единственную возможность получения монокристаллов макроскопических размеров из полимерных молекул, причем эффективность протекания этой полимеризации определяется в основном упаковкой молекул мономера. Но именно химическая природа боковых за-

местителей оказывает решающее влияние на характеристики полученных полимеров. Высокая окислительная стабильность полидиацетиленов, а также хорошее качество сопряженных последовательностей, входящих в состав их макромолекул, обуславливают интенсивное исследование нелинейных оптических свойств полидиацетиленов. Казалось, было бы естественным ожидать и от ПДА высокой электропроводности, сопоставимой с ее значением для ПА. Действительно, ПДА проявляют многие электрофизические свойства, которые должны наблюдаться у полимеров с системой сопряженных связей: так, некоторые производные ПДА демонстрируют фотопроводимость, при этом подвижность носителей достаточно высока ( $\mu \sim 5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) [11,12].

Вместе с тем широко распространено убеждение, основанное на экспериментах по легированию ПДА, что эти полимеры не могут быть допированы из-за высокой степени кристалличности и плотной упаковки макромолекул в кристалле. Ввиду этого молекулы допанта не могут равномерно диффундировать в объеме полимера и создавать тем самым достаточную концентрацию свободных носителей заряда, как это происходит в случае ПА [7–10]. Многие исследователи предпринимали попытки обойти низкую проницаемость различных допантов в ПДА, уделяя основное внимание растворимым полидиацетиленам с объемными боковыми заместителями — полимерам 3-ВСМУ и 4-ВСМУ [13–17]. При выращивании из раствора эти полимеры можно получать в виде монокристаллов макроскопических размеров, аморфных пленок, а также гелей, содержащих до 5 wt. % полимера. Достаточно рыхлая упаковка этих гелей дает возможность легировать их иодом, что приводит к повышению проводимости по сравнению с исходной на два порядка (до  $\sigma \approx 10^{-8}$  S/cm). Авторы показали, что проводимость является дырочной, а не ионной и, следовательно, не обусловлена загрязнениями [16]. Более высокий уровень проводимости ( $\sigma \approx 10^{-5} - 10^{-7}$  S/cm) был достигнут при допировании отлитых из раствора пленок полимеров 3-ВСМУ и 4-ВСМУ в аморфном состоянии [13,14].

В [18] описано выращивание монокристаллов мономера диацетилена PTS и ряда других производных из растворов, содержащих легирующую примесь (иод). При последующей твердофазной полимеризации подобных мономерных кристаллов, насыщенных иодом, удалось получить ПДА с проводимостью, достигающей  $10^{-5}$  S/cm. При этом авторы отмечают гетерогенное распределение допанта по объему кристалла, а также дробление монокристаллов мономера в процессе полимеризации на более мелкие кристаллики. Для крупных кристаллов полидиацетилена ПДА–DCH, выращенных из раствора, в работе [19] достигался близкий уровень проводимости ( $\sim 10^{-5}$  S/cm) при допировании  $\text{SbF}_5$  из газовой фазы. Авторы отмечают, что увеличение проводимости на четыре порядка (от исходного  $\sigma \approx 5 \cdot 10^{-12}$  S/cm) происходило очень быстро в течение нескольких минут, а дальнейший ее рост осуществлялся за несколько часов. Этот двустадийный процесс, очевидно, свидетельствует о том, что проникновение допанта в приповерхностные слои протекает быстро, а диффузия допанта в объем затруднена. В этой работе авторы также наблюдают неоднородное распределение допанта по объему полимера.

Более высокого уровня проводимости (до  $\sigma \sim 10^{-5}$  S/cm) удалось постигнуть в [20] путем инжестирования допанта в монокристаллы полимера DCH под действием электрического поля из электролитов, содержащих окислительно-восстановительные пары  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  или  $\text{I}_3^-/\text{I}^-$ . И в этом случае наблюдалось неравномерное распределение допанта преимущественно по дефектным местам. В [21] описано допирование иодом игольчатых кристаллов ПДА–DCH размером  $4 \times 0.15 \times 0.05$  mm при очень высоких для полимеров температурах ( $330\text{--}380^\circ\text{C}$ ). При таких температурах легирование сопровождалось изменением химической структуры боковых заместителей исходного полимера, но в результате проводимость возрастала до  $\sigma \sim 10^{-3}$  S/cm.

Таким образом, в настоящее время уже имеется достаточно большое число публикаций, в которых продемонстрирована принципиальная возможность легирования различных ПДА. В ряде случаев использованные приемы достаточно сложны и могут быть применены не ко всем известным полидиацетиленам. Несмотря на то что при допировании наблюдается весьма значительное увеличение проводимости по сравнению с нелегированным состоянием, все же достигнутые значения  $\sigma_{\text{max}} \leq 10^{-3}\text{--}10^{-5}$  S/cm остаются весьма невысокими и, по-видимому, существенно ниже, чем у ПА.

Одной из причин невысоких значений достигнутой проводимости может являться низкий уровень концентрации введенных допантов, которые, как это отмечалось во многих работах [18–20], к тому же крайне неравномерно распределены по объему полимера (преимущественно по местам расслаивания монокристаллов).

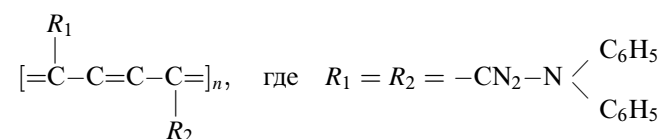
Именно это предположение заставило нас обратить внимание на принципиальное различие надмолекулярной структуры ПА и ПДА. В отличие от полидиацетиленов

(имеющих обычно правильную огранку, напоминающую по внешнему виду совершенные монокристаллы) в процессе синтеза полиацетилена образуются очень тонкие (диаметром до нескольких сотен ангстрем) фибриллярные кристаллы, при взаимной укладке которых как в неориентированном (типа войлока), так и в ориентированном состояниях несомненно остаются значительные межфибриллярные пустоты. Нам представляется, что именно по этой причине в ПА могут достаточно свободно проникать молекулы допанта из газовой фазы или из растворов и достигать при этом весьма высокой концентрации даже при атмосферном давлении и температурах, близких к комнатной.

В связи с вышеизложенным мы считаем, что создание мелкокристаллической структуры, увеличивающей отношение поверхности к объему в полидиацетилене, должно приводить к существенному возрастанию его электропроводности. В ряде работ [22,23] исследованы линейные и нелинейные оптические характеристики ПДА–ТНД (поли-1, 1, 6, 6-тетрафенилгексаиндиамин) и продемонстрирована его высокая нелинейная оптическая восприимчивость третьего порядка. Все эти результаты свидетельствуют о наличии в этом полимере достаточно длинных бездефектных сопряженных участков. Поэтому в качестве первого шага мы решили провести измельчение кристаллов достаточно широко изученного ПДА — полимера ТНД.

## 1. Экспериментальная часть

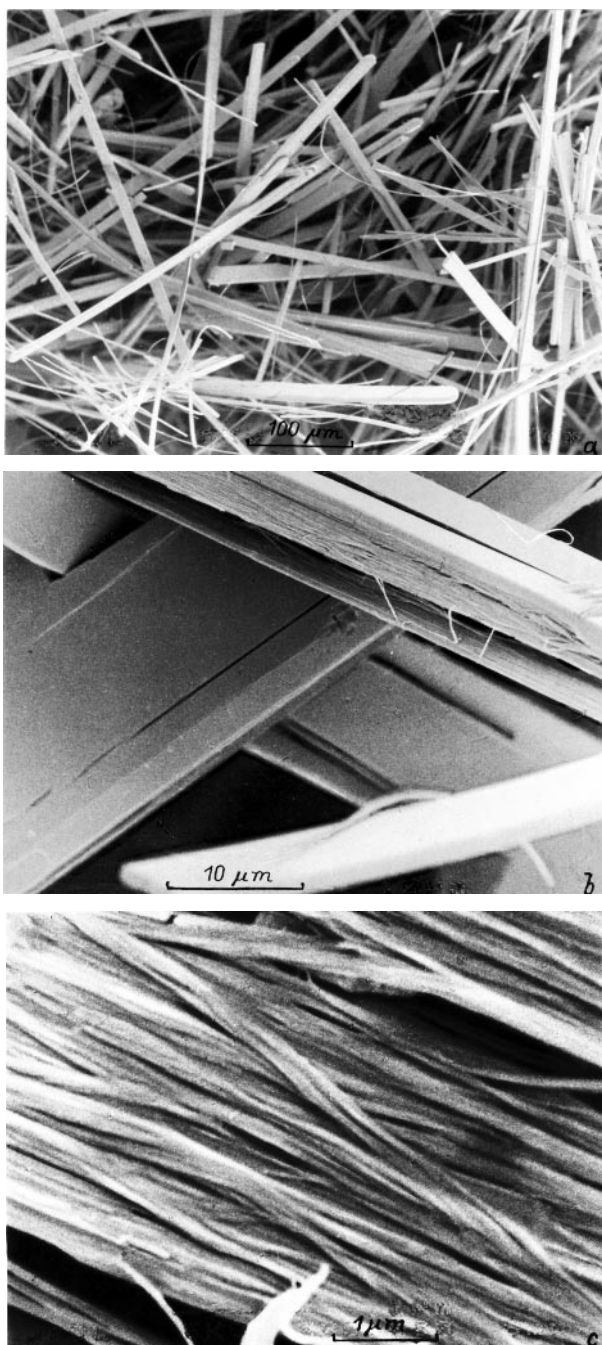
Исследования проводились с монокристаллами ПДА–ТНД, полученными в результате полимеризации при  $70^\circ\text{C}$  монокристаллов мономера, выращенных из раствора в гептане (химическое строение молекулы полимера следующее:



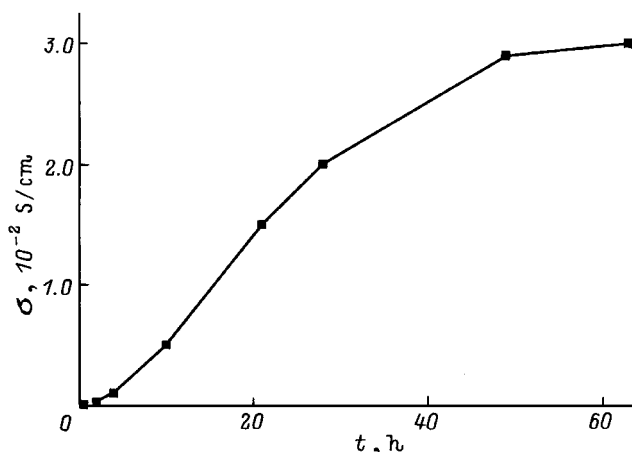
Надмолекулярная структура образцов полидиацетилена изучалась на сканирующем электронном микроскопе JSM-500. Первоначальное дробление кристаллов ПДА–ТНД осуществлялось с помощью электрической мельницы с ножами, вращающимися со скоростью  $14\,000 \text{ min}^{-1}$  в течение 3 min. Дополнительное измельчение проводилось на ультразвуковом диспергаторе УЗДН-1 в течение 2 h в смеси ацетон/вода при соотношении 1:10. Как из раздробленного, так и из диспергированного полимера прессованием формировались таблетки диаметром 3 mm и толщиной от 100 до 200  $\mu\text{m}$ . Образцы легировались в парах иода при температуре  $70^\circ\text{C}$ . Проводимость на постоянном токе легированных таблеток полидиацетилена измерялась четырехзондовым методом.

## 2. Результаты и их обсуждение

Выращенные кристаллы ПДА–ТНД имели ярко выраженную игольчатую форму: длина "иголки" составляла 3–5 мм, а диаметр — 0.3–0.5 мм. При детальном изучении строения этих игольчатых кристаллов в растровом электронном микроскопе удалось обнаружить, что



**Рис. 1.** Сканирующая электронная микрофотография монокристаллов ПДА–ТНД. *a* — общий вид монокристаллов после полимеризации, *b* — фрагмент рис. 1, *a*, демонстрирующий микрофибрилярную структуру кристалла на поверхности скола, *c* — фрагмент рис. 1, *b*, демонстрирующий микрофибриллы при большем увеличении.



**Рис. 2.** Зависимость проводимости  $\sigma$  от времени легирования  $t$  в парах иода при 70° С таблетки, сформированной из мелкодисперсного ПДА–ТНД.

в действительности кристаллы ПДА–ТНД не являются истинными молекулярными кристаллами, а имеют, как и обычные ориентированные полимеры, гетерогенное, микрофибрилярное строение (рис. 1). Это обстоятельство также повлияло на то, что мы обратились именно к полимеру ТНД. Диаметр фибрилл, которые удалось выявить на сколе кристаллов, составляет 200–300 Å. Легирование кристаллов ПДА–ТНД такого размера в парах иода не привело к появлению проводимости, которую можно было измерить.

После дробления на мельнице кристалла ПДА–ТНД сохранили игольчатую форму, размеры же уменьшились до длины  $\sim 30\text{--}50\ \mu\text{m}$  и диаметра  $\sim 3\text{--}5\ \mu\text{m}$ . Мелкодисперсный порошок был нанесен на стеклянную подложку и подвергнут пробному легированию иодом в течение 24 h. Проводимость полученного таким методом полимера ТНД составляла уже  $10^{-5}$  S/cm. Таблетка, спрессованная из порошка и легированная иодом в таких же условиях, демонстрировала существенно более высокую проводимость  $\sigma = 10^{-3}$  S/cm. Для более эффективного проникновения допанта в полимер мы осуществили дополнительное дробление порошка полидиацетилена с помощью ультразвуковой обработки. После двухчасового воздействия ультразвука на кристаллы ПДА–ТНД их размеры уменьшились на порядок (длина "иголки" составляла уже  $\sim 3\text{--}5\ \mu\text{m}$ , а диаметр стал менее микрона). В результате легирования в парах иода при 70° С таблетки, сформированной из такого порошка, удалось добиться проводимости вплоть до  $\sigma = 3 \cdot 10^{-2}$  S/cm. К сожалению, более длительное ультразвуковое дробление приводит к механодеструкции и разрушению игольчатых кристалликов на более мелкие фрагменты. Это обстоятельство вызывает снижение проводимости таблетки, полученной из такого полимера, до  $10^{-4}$  S/cm.

Для образцов с достигнутой максимальной проводимостью была исследована кинетика легирования иодом. В отличие от вышеописанного двухстадийного процесса при

легировании из газовой фазы [21] рост проводимости таблеток ПДА–ТНД происходит монотонно и напоминает процесс легирования ПА. Как видно из кинетической кривой, представленной на рис. 2, максимальное значение проводимости достигается за 50 h, после чего кривая выходит на плато.

Таким образом, высказанное нами предположение о решающем влиянии условий проникновения молекул допанта в полидиацетилена на уровень достигаемой проводимости подтвердилось. В нашем случае благоприятные условия для легирования ПДА–ТНД были достигнуты за счет увеличения соотношения между поверхностью и объемом полимера в результате дробления его исходных монокристаллов. Реализация этой идеи позволила осуществить легирование полидиацетилена иодом из газовой фазы до рекордного значения проводимости  $\sigma = 3 \cdot 10^{-2}$  S/cm. Поскольку на пути дальнейшего дробления монокристаллов не удается достичь более высоких значений проводимости из-за сопутствующих этому процессу механодеструкции и генерации дефектов, мы предполагаем в будущем использовать другие, более тонкие, способы получения бездефектных монокристаллов минимально возможного размера.

Исследования, описанные в этой публикации, были выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 95-03-09325a и 96-03-32462a).

## Список литературы

- [1] Handbook of conducting polymers / Ed. T.A. Skotheim. Basel: Marcel Dekker, N.Y. (1986). 1417 p.
- [2] H. Naarmann. *Synth. Met.* **17**, 1, 223 (1987).
- [3] N. Basescu, Z.K. Lin, D. Moses, A.J. Heeger, H. Naarmann, N. Theophilous. *Nature (London)* **6121**, 327, 403 (1987).
- [4] J. Tsukamoto, A. Takahashi, K. Kawasaki. *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, 1, 125 (1990).
- [5] V.M. Kobryanskii. *Synth. Met.* **55–57**, 4, 797 (1993).
- [6] K. Akagi, M. Suezaki, H. Shirakawa, H. Kyotani, M. Shimomura, T. Tanaba. *Synth. Met.* **28**, 1, D1 (1989).
- [7] Г.А. Виноградов. *Успехи химии* **53**, 1, 135 (1984).
- [8] В.М. Мисин, М.И. Черкашин. *Успехи химии* **54**, 6, 956 (1985).
- [9] Нелинейные оптические свойства органических молекул и кристаллов / Под ред. Д. Шемлы, Ж. Зисса. Мир, М. (1989). Т. 2. 248 с.
- [10] Ж. Симон, Ж.-Ж. Андре. *Молекулярные полупроводники*. Мир, М. (1988). 344 с.
- [11] B. Reimer, H. Baessler. *Phys. Stat. Sol. (a)* **32**, 2, 435 (1975).
- [12] T.W. Hagler, A.J. Heeger. *Phys. Rev.* **B49**, 11, 7313 (1994).
- [13] K. Se, H. Ohnuma, T. Kotaka. *Macromolecules* **16**, 10, 1581 (1983).
- [14] H. Ohnuma, K. Inone, K. Se, T. Kotaka. *Macromolecules* **17**, 6, 1285 (1984).
- [15] H. Ohnuma, K. Hasegawa, K. Se, T. Kotaka. *Macromolecules* **18**, 11, 2341 (1985).
- [16] P. Chen, K. Adachi, T. Kotaka. *Polymer* **33**, 7, 1363 (1992).
- [17] P. Chen, K. Adachi, T. Kotaka. *Polymer* **33**, 9, 1813 (1992).
- [18] H. Nakanishi, F. Mizutani, M. Kato, K. Hasumi. *J. Polym. Sci. Lett. Ed.* **21**, 12, 983 (1983).
- [19] N. Ferrer-Angela, D. Bloor, I.F. Chalmers, I.G. Hunt, R.D. Hercliff. *J. Mat. Sci. Lett.* **4**, 1, 83 (1985).
- [20] U. Seiferheld, H. Baessler. *Solid State Commun.* **47**, 5, 391 (1983).
- [21] F. Ebisawa, T. Kurihara, H. Tabei. *Synth. Met.* **18**, 1–3, 431 (1987).
- [22] Н.В. Агринская, Е.Г. Гук, Л.А. Ремизова. *ФТТ* **34**, 10, 3042 (1992).
- [23] Н.В. Агринская, Е.Г. Гук, И.А. Кудрявцев, О.Г. Люблинская. *ФТТ* **37**, 4, 969 (1995).