

Изменение оптических свойств проводящего полидиацетилена THD в процессе легирования

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

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

(Поступила в Редакцию 8 октября 1997 г.)

Впервые исследовано изменение оптических свойств проводящего полидиацетилена THD (поли-1,1,6,6-тетрафенилгексадиндиамин) в процессе легирования. Спектральные зависимости коэффициента экстинкции изучены в диапазоне $400\text{--}25\,000\text{ см}^{-1}$ как для нелегированного полимера ($\sigma < 10^{-9}\text{ S/cm}$), так и при различных уровнях легирования (до $\sigma \sim 5 \cdot 10^{-3}\text{ S/cm}$). Полученные результаты свидетельствуют о появлении высокой концентрации носителей в полидиацетилена THD с проводимостью $\sigma \geq 10^{-4}\text{ S/cm}$. Относительно низкая наблюдаемая макроскопическая проводимость объясняется сложной иерархией структурных образований, свойственной полимерам. Полученные результаты сопоставлены с соответствующими данными для проводящего полиацетилена.

Недавно в работе [1] был предложен новый подход к легированию полидиацетиленов — единственного класса сопряженных полимеров, способных к образованию крупных монокристаллов. В рамках предложенного подхода была впервые продемонстрирована принципиальная возможность легирования полидиацетилена (ПДА) THD (поли-1,1,6,6-тетрафенилгексадиндиамин) — полимера со значительными геометрическими размерами боковых заместителей. Более того, в рамках предложенного подхода для ПДА THD было получено значение $\sigma = 3 \cdot 10^{-2}\text{ S/cm}$ — рекордное для полидиацетиленов.

Электрические свойства легированного полимера THD были впервые изучены в [2]. Результаты исследования указывают на сложный перколяционный характер проводимости в легированном ПДА THD, характерный для всех сопряженных полимеров. Как показывает многолетний опыт исследования других легированных полимеров (см., например, [3]), исследование только электрических свойств проводящего полимера не позволяет оценить истинную концентрацию носителей, возникающих в результате легирования. Даже при весьма высокой концентрации носителей макроскопическая проводимость может иметь относительно низкое значение, поскольку вблизи порога протекания лишь малая доля свободных носителей принимает участие в переносе тока. Кроме того, в отличие от классических металлов и полупроводников для проводящих полимеров характерен многостадийный характер макроскопического токопереноса. Протекание тока "от контакта до контакта" требует переноса носителей вдоль полимерной молекулы на длине сопряжения, перехода носителей с молекулы на молекулу внутри фибриллы и межфибрилярного переноса [3]. Как показано далее, для ПДА возможна еще более сложная схема протекания тока за счет наличия микрокристаллических границ.

В таких условиях исследование экстинкции вблизи края собственного поглощения может дать независимую информацию о концентрации носителей как функции условий легирования [4].

Исследование спектров поглощения в инфракрасной (ИК) области ($\nu \leq 5000\text{ см}^{-1}$) и сравнение полученных данных с известными спектрами для проводящего полиацетилена (ПА) (см., например, [5]) также позволяют получить дополнительные сведения о концентрации свободных носителей. Кроме того, такие исследования позволяют проследить за изменением колебательного спектра исходного полимера при легировании.

В настоящей работе впервые исследованы оптические свойства легированного проводящего ПДА THD как вблизи края собственного поглощения, так и в ИК-области спектра.

1. Условия эксперимента

Оптические свойства нелегированного ПДА THD исследованы в ряде работ (см., например, [6,7]). Интерес к такого рода исследованиям обусловлен большой нелинейной оптической восприимчивостью третьего порядка $\chi^{(3)}$ в этом полимере. Ввиду большого коэффициента поглощения ПДА в представляющей интерес области спектра в [6,7] изготавливались твердые прозрачные пленки на основе полиметилметакрилата (ПММА) толщиной $d \sim 10\text{--}15\ \mu\text{m}$, в которых содержание кристаллов ПДА составляло $\sim 3\text{ wt.}\%$ [7]. Кристаллы ПДА оказывались "взвешенными" в прозрачной матрице с оптически гладкими стенками (рис. 1, а).

При измерениях экстинкции в легированном ПДА такая геометрия эксперимента, к сожалению, не может быть использована, поскольку ключевым моментом является измерение экстинкции в одном и том же образце при различных уровнях легирования.

Предназначенные для измерений микрокристаллы ПДА THD изготавливались в соответствии с методикой, описанной в [1]. Исходные игольчатые монокристаллы ПДА длиной $l \sim 3\text{--}5\text{ mm}$, диаметром $d \sim 0.3\text{--}0.5\text{ mm}$ подвергались двукратному механическому дроблению с помощью электрической мельницы. Полученные в результате такой обработки

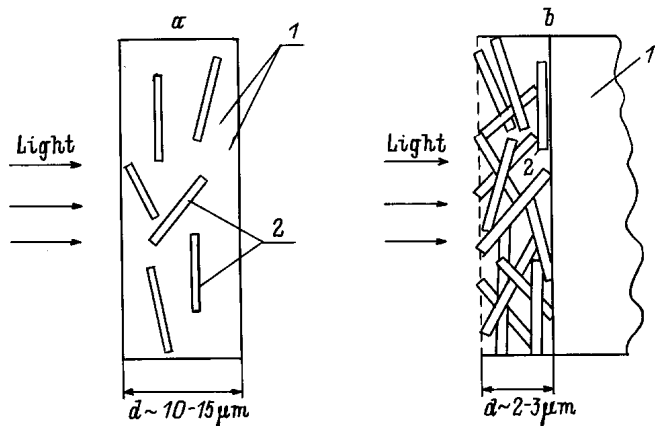


Рис. 1. Образцы для измерения экстинкции. *a*) Образец для измерения коэффициента экстинкции нелегированного ПДА THD [6,7]. 1 — пленка полиметилметакрилата (ПММА), 2 — кристаллы ПДА THD. Длина кристаллов $\sim 3-5 \mu\text{m}$, диаметр $d \leq 1 \mu\text{m}$. *b*) Образец для измерения коэффициента экстинкции легированного ПДА THD. Размеры кристаллов те же, что и на рис. 1, *a*.

микрористаллы ПДА THD характеризуются длиной $l \sim 30-50 \mu\text{m}$ и диаметром $d \sim 3-5 \mu\text{m}$. С применением ультразвука изготавливалась суспензия микрористаллов в ацетоне. Суспензия наносилась либо на стеклянную пластинку (для измерения экстинкции в диапазоне $5000 \leq \nu \leq 25000 \text{ cm}^{-1}$), либо на полированную пластину *n*-германия с концентрацией носителей, близкой к собственной (для измерения экстинкции в диапазоне $400 \leq \nu \leq 5000 \text{ cm}^{-1}$). После высыхания ацетона на подложке образовывалась рыхлая непрозрачная матовая пленка насыщенного красного цвета. Плотность образовавшейся пленки составляет $\sim 0.1 \text{ g/cm}^3$, что приблизительно в 10 раз меньше плотности монокристаллической модификации ПДА THD. Структура пленки, хорошо различимая с помощью обычного оптического микроскопа, качественно показана на рис. 1, *b*.

Сформированная на подложке пленка легировалась в парах иода при 70°C в течение 40 min. После легирования проводилось измерение электропроводности и коэффициента оптической экстинкции. Затем пленка снова подвергалась легированию. Процесс повторялся до тех пор, пока изменения в спектре поглощения не свидетельствовали о начале деструкции ПДА вследствие "перелегирования". Максимально достигнутое значение электропроводности σ составило $5 \cdot 10^{-3} - 10^{-2} \text{ S/cm}$, что соответствовало суммарному времени легирования около 48 h.

Измерение коэффициента оптической экстинкции проводилось на спектрофотометре СФ-20; электропроводность измерялась четырехзондовым методом.

2. Результаты измерений и обсуждение

На рис. 2, *a* показаны спектральные зависимости коэффициента экстинкции α ПДА THD в области $5000-25000 \text{ cm}^{-1}$ при различных уровнях легирования. Сплошная кривая 1 соответствует спектру нелегированного исходного полимера. Численная величина коэффициента экстинкции рассчитывалась с учетом плотности монокристаллического ПДА THD.

Сравнение кривой 1 с кривой 1'' (рис. 2, *b*), соответствующей спектру экстинкции нелегированного ПДА, приведенному в работах [6,7], показывает качественное сходство обеих кривых. Максимум экстинкции расположен при $\nu \approx 17000 \text{ cm}^{-1}$ ($E_0 \approx 2.1 \text{ eV}$ на кривой 1 и $E_0 \approx 2.28 \text{ eV}$ на кривой 1''). Заметим, что макси-

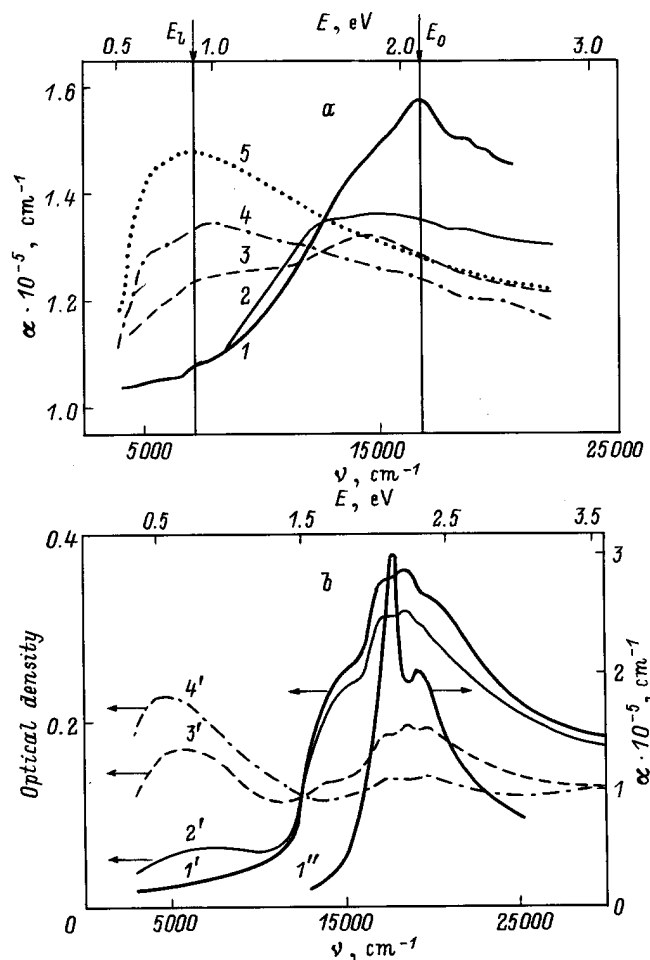


Рис. 2. *a*) Спектральная зависимость коэффициента экстинкции для ПДА THD при различных уровнях легирования. 1 — нелегированный образец. σ (S/cm): 2 — $\sim 10^{-6}$, 3 — $\sim 10^{-5}$, 4 — $\sim 10^{-4}$, 5 — $\sim 10^{-3}$. *b*) Спектральная зависимость коэффициента экстинкции для нелегированного ПДА THD, полученного в геометрии, соответствующей рис. 1, *a* (кривая 1''), и аналогичные зависимости для полиацетилена при различных уровнях легирования [5]. 1' — нелегированный образец. σ (S/cm): 2' — 20, 3' — 50, 4' — 100.

муму экстинкции (кривая I' на рис. 2, b) для спектра нелегированного полиацетилена [5] соответствует значение $\nu \approx 18\,500\text{ cm}^{-1}$ ($E_0 \approx 2.29\text{ eV}$). Известно, что по значению энергии в максимуме экстинкции можно судить о средней длине сопряжения в полимере: энергия, соответствующая максимуму поглощения, уменьшается с ростом длины сопряжения и стремится к предельному значению $\sim 2\text{ eV}$ при достаточно большой длине сопряжения. Для полиацетилена, например, значение энергии $E_0 \approx 2.1\text{ eV}$ наблюдалось в работе [4]. Таким образом, можно заключить, что в исследованном ПДА ТНД, подвергнутом интенсивному механическому дроблению, средняя длина сопряжения сохраняет весьма высокое значение, т.е. дробление образца не сопровождается механодеструкцией полимера, и он сохраняет свое исходно высокое качество. Некоторое увеличение E_0 для кривой I'' (рис. 2, b) объясняется, возможно, тем, что внутри пленки ПММА микрокристаллы ПДА ТНД испытывают небольшую неоднородную деформацию.

Количественные отличия зависимостей $\alpha(\nu)$ для кривых I и I'' весьма существенны. Зависимость $\alpha(\nu)$, соответствующая кривой I , характеризуется меньшим поглощением в максимуме ($\alpha_{\text{max}} \sim 1.6 \cdot 10^5\text{ cm}^{-1}$), чем кривая I'' ($\alpha_{\text{max}} \sim 3 \cdot 10^5\text{ cm}^{-1}$), и заметным уширением. Такое различие вполне объяснимо разной геометрией эксперимента (рис. 1) [8].

Из рис. 2, a видно, что по мере увеличения уровня легирования на кривой $\alpha(\nu)$ возникает длинноволновый максимум в ближней ИК-области при значении $E_1 \approx E_0/2$. С ростом уровня легирования амплитуда этого максимума возрастает. Напротив, амплитуда максимума при энергии $E = E_0$, соответствующей максимуму для нелегированного материала, монотонно уменьшается с увеличением степени легирования. Качественно картина полностью аналогична изменению спектра экстинкции, неоднократно наблюдавшемуся при легировании полиацетилена (рис. 2, b). Из сопоставления этих спектров следует, что механизм легирования полиацетилена и полиацетилена качественно аналогичны.

Следует, однако, обратить внимание на важное обстоятельство. В полиацетиле при относительно невысоких уровнях легирования, когда поглощение при $E = E_0$ остается существенно большим, чем при $E = E_1$, наблюдается очень большой, на много порядков, разброс в уровне макроскопической проводимости (ср., например, данные [4] и [5]) в зависимости от допанта, режима легирования и т.д. Однако при высоких уровнях легирования, когда, напротив, поглощение при $E = E_1$ существенно превышает поглощение при $E = E_0$, макроскопическая проводимость всегда оказывается высокой ($\sigma \sim 10\text{--}100\text{ S/cm}$).

Для кривой 5 на рис. 2, a поглощение при $E = E_1$ практически равно исходному поглощению при $E = E_0$ в нелегированном ПДА ТНД, а пик поглощения при $E = E_0$ практически подавлен. Тем не менее величина макроскопической проводимости σ в ПДА оказывается на 4–5 порядков меньшей, чем в полиацетиле.

В рамках зонной теории поглощение при энергиях фотона $E \sim E_0$ описывается как поглощение прямозонного одномерного полупроводника (см., например, [9]). При этом ширина запрещенной зоны такого полупроводника соответствует энергиям, несколько меньшим, чем E_0 . Эффект легирования описывают как появление "примесного" уровня в середине запрещенной зоны ($E_1 \approx E_0/2$). На языке химических связей поглощение при $E = E_0$ описывается как возбуждение двойной π -связи в цепи сопряжения (при этом энергия возбуждения π -электронов зависит от длины сопряжения). Поглощение при $E_1 = E_0/2$ связывают с "поглощением на свободных носителях" (солитонах или биполяронах). В рамках обоих подходов о концентрации носителей разумно судить по отношению поглощения в максимумах, соответствующих энергиям E_1 и E_0 . Для кривой 5 (рис. 2, a) отношение $\alpha(E_1)/\alpha(E_0)$ составляет ~ 1.6 . Для кривой 4' $\alpha(E_1)/\alpha(E_0) \approx 1.43$. Таким образом, для полиацетилена с максимальным уровнем достигнутой электропроводности $\sigma \sim 10^{-3}\text{ S/cm}$ это отношение даже несколько больше, чем значение $\alpha(E_1)/\alpha(E_0)$ для полиацетилена с электропроводностью $\sigma \sim 10^2\text{ S/cm}$.

Разумеется, даже для одного и того же материала (полиацетилена) разброс в значениях σ может составлять несколько порядков при одних и тех же значениях $\alpha(E_1)/\alpha(E_0)$. В зависимости от ориентации фибрилл в материале, плотности "фибрилярной сетки" [10], взаимного расположения полимерных цепей и цепочек ионов допанта и т.д. может весьма сильно (экспоненциально) изменяться относительное количество свободных носителей, принимающих участие в макроскопической проводимости. При равной общей концентрации носителей в зависимости от структурных свойств материала разные доли носителей могут быть сосредоточены, с одной стороны, в изолированных кластерах и "мертвых концах", а с другой стороны, в проводящих цепочках бесконечного кластера, обеспечивающего макроскопическую проводимость.

Приведенные выше данные показывают, что в ПДА ТНД с достигнутым уровнем легирования общая концентрация носителей, по-видимому, не меньше, чем концентрация носителей в полиацетиле с уровнем проводимости $\sigma \sim 10\text{--}100\text{ S/cm}$ (что уже соответствует "металлической" проводимости [5,9,10]). Тем не менее рекордное значение проводимости для легированного ПДА ТНД составляет пока $\sigma \sim 3 \cdot 10^{-2}\text{ S/cm}$, т.е. существенно меньше, чем для полиацетилена.

Представляет интерес обсуждение вопроса о том, какие именно структурные особенности ПДА определяют столь существенную разницу в электропроводности. Анализ сканирующих электронных микрофотографий игольчатых монокристаллов ПДА ТНД [1,2] показывает, что внутри каждого монокристалла расположение фибрилл является весьма упорядоченным. Уровень упорядоченности представляется существенно более высоким, чем в "неориентированном" полиацетиле (ср., например, с соответствующей электронной микрофотогра-

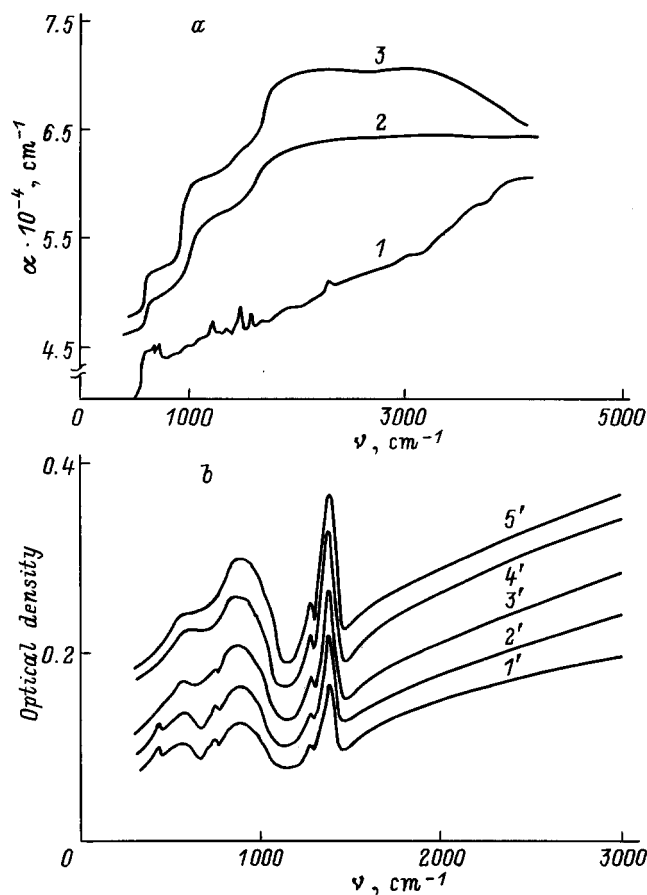


Рис. 3. *a)* Спектральная зависимость коэффициента экстинкции для ПДА THD в длинноволновой области при различных уровнях легирования. *1* — нелегированный образец ($\sigma < 10^{-9}$ S/cm). $\sigma \sim 10^{-4}$ (*2*) и $\sim 10^{-3}$ S/cm (*3*). *b)* Спектральная зависимость оптической плотности для полиацетилена при различных уровнях легирования [5]. σ (S/cm): *1'* — 1, *2'* — 6, *3'* — 15, *4'* — 30, *5'* — 40.

фией, представленной на рис. 3 в [10]). Следует, однако, учитывать два обстоятельства. Во-первых, монокристаллы, составлявшие макроскопический образец, в [1,2] были ориентированы совершенно хаотически. Во-вторых, как показывают наши предварительные исследования, граница между монокристаллами, даже расположенными параллельно, представляет собой потенциальный барьер, препятствующий обмену свободными носителями между соседними фибриллами, принадлежащими к разным монокристаллам. Таким образом, к отмеченным выше трем механизмам переноса, характерным для полиацетилена, в ПДА, по-видимому, прибавляется четвертый — межкристаллический перенос между соседними фибриллами, принадлежащими соседним кристаллитам. Можно надеяться, что более упорядоченное расположение микрокристаллов и удачный способ "нарушения" межкристаллических границ позволят в дальнейшем существенно увеличить проводимость ПДА THD при том же методе легирования.

На рис. 3, *a* показаны спектральные зависимости коэффициента экстинкции ПДА THD в инфракрасной области ($400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$). Кривая *1* на рис. 3, *a* представляет спектр экстинкции исходного нелегированного полимера. В отличие от спектра нелегированного полиацетилена (см., например, [5]) спектр ПДА THD содержит относительно небольшое число характерных максимумов с достаточно малой интенсивностью: многие типы колебательных переходов, разрешенных в полиацетиле, в полидиациетиленах запрещены правилами отбора (см., например, [11]).

В легированном материале (кривые *2* и *3* на рис. 3, *a*) полосы поглощения, характерные для исходного ПДА THD, не наблюдаются. В отличие от полиацетилена легирование не приводит к появлению в спектре новых полос поглощения (ср. с кривыми *1'*–*5'* на рис. 3, *b*).

В спектре легированного ПДА THD наблюдаются отчетливо выраженные "ступеньки" в областях $\nu \sim 625$, ~ 1000 и $\sim 1800\text{ cm}^{-1}$. Резкий рост экстинкции с увеличением ν выше $\sim 625\text{ cm}^{-1}$ отчетливо наблюдается также и в спектре нелегированного ПДА THD (кривая *1* на рис. 3, *a*). Соответствующие особенности в спектре нелегированного материала при $\nu \sim 1000$ и $\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ практически не выражены. Природа этих особенностей в настоящее время не ясна.

Увеличение коэффициента поглощения в длинноволновой области спектра с ростом уровня легирования обычно связывают с поглощением на свободных носителях. Действительно, с ростом проводимости материала поглощение в длинноволновой области монотонно увеличивается как для ПА, так и для ПДА THD (рис. 3, *a*). Из рис. 3, *b* видно, что для легированного ПА зависимости $\alpha(\nu)$ с хорошей точностью параллельны в очень широкой области $400 \leq \nu \leq 3000\text{ cm}^{-1}$, что также характерно для поглощения на свободных носителях. Качественная разница с поглощением в "классических" полупроводниках состоит, однако, в том, что в обычных полупроводниках (Si, Ge, GaAs и т.д.) с увеличением длины волны λ падающего света поглощение α растет ($\alpha \sim \lambda^2$). Этот факт обусловлен достаточно фундаментальной причиной: чем меньше энергия фотона, тем меньший импульс должен получить "свободный носитель" от решетки (фононы) или примеси, чтобы поглотить квант света. Из рис. 3, *b* видно, что для ПА реализуется противоположная ситуация: если исключить отдельные полосы, поглощение падает с ростом длины волны (см. также [12]). Как видно из рис. 3, *a*, для ПДА THD эта тенденция выражена еще более резко. Этот факт также свидетельствует в пользу предположения, что подавляющая часть носителей, созданных в результате легирования, сосредоточена в изолированных кластерах и "мертвых концах".

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 96-03-32462-а).

Список литературы

- [1] В.А. Марихин, Е.Г. Гук, Л.П. Мясникова. ФТТ **39**, 4, 774 (1997).
- [2] Е.Г. Гук, М.Е. Левинштейн, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова, С.Л. Румянцев. ФТТ **39**, 4, 778 (1997).
- [3] Handbook of conducting polymers / Ed. T.A. Skotheim. Marcel Dekker, N.Y.–Basel. (1986). V. 2.
- [4] C.R. Fincher, Jr., M. Ozaki, M. Tanaka, D. Reebles, L. Lauchlan, J. Heeger. Phys. Rev. **B20**, 4, 1589 (1979).
- [5] J. Tanaka, M. Tanaka. In: Handbook of conducting polymers / Ed. T.A. Skotheim. Marcel Dekker, N.Y.–Basel (1986). V. 2. P. 1269.
- [6] Н.В. Агринская, Е.Г. Гук, Л.А. Ремизова, И.Н. Хахаев. ФТТ **37**, 2, 546 (1995).
- [7] N.V. Agrinskaya, E.G. Guk, I.A. Kudryavtsev, O.G. Lublinskaya. Nonlinear Opt. **12**, 301 (1995).
- [8] К. Борен, Д. Хафмен. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. Мир, М. (1986). 660 с.
- [9] R.R. Chance, D.S. Boudreaux, J.L. Bredas, R. Sibey. In: Handbook of conducting polymers / Ed. T.A. Skotheim. Marcel Dekker, N.Y.–Basel (1986). V. 2. P. 825.
- [10] A.I. Heeger. Ibid. V. 2. P. 729.
- [11] R.H. Boughman, K.C. Jee. Macromolec. Rev. **12**, 219 (1978).
- [12] J.F. Rabolt, T.C. Clarce, G.B. Street. J. Chem. Phys. **71**, 11, 6414 (1979).