ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 6, № 2 (2002) с. 180–184

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 6, No. 2 (2002) p. 180–184

ТЕМПЕРАТУРНА ЗАЛЕЖНІСТЬ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТИ ТА СТРУКТУРА АМІНОВМІСНИХ ПОЛІАРИЛЕНІВ

О. І. Аксіментьєва, М. Я. Гриців, О. І. Конопельник
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Драгоманова, 50, Львів, 79005, Україна
(Отримано 29 вересня 2001 р.; в остаточному вигляді — 25 грудня 2001 р.)

Досліджено структуру, температурну залежність опору й термічну поведінку нелеґованих аміновмісних поліариленів (поліаніліну, полі*орто*- та полі*мета*амінофенолів) в інтервалі $T = 293$–773 K. Знайдено, що досліджені зразки є аморфнокристалічними матеріялами з умістом кристалічної фази 23–41% і розмірами кристалітів 1.0–2.5 нм. Виявлено, що характер зміни опору полімерів з температурою властивий органічним напівровідникам. Зміна нахилу температурної залежности опору, зіставлена з основними екстремумами термоґравіметричних кривих, може бути спричинена перетвореннями молекулярної структури та початком термічної деструкції полімерів.

Ключові слова: аміновмісні поліарилени, питома електропровідність, структура, термічна стабільність.

PACS number(s): 61.43.Dq, 68.60.Dv, 71.20.Rv

Низки нових функціональних матеріялів з електронною провідністю, які проявляють електрохромні, каталітичні та сенсорні властивості, отримують на основі полімерів зі спряженою системою π-електронних зв'язків, збільшення провідности в яких досягається шляхом фотозбудження, хемічного або електрохемічного леґування [1–9]. Оскільки електропровідність у таких матеріялах може змінюватись у межах десяти порядків, досягаючи значень, характерних для широкого класу речовин — від ізоляторів до металів, — електропровідні полімери є одним з найцікавіших класів низькорозмірних (1D) матеріялів [10–11]. На відміну від звичайних напівпровідників, перенесення заряду здійснюється шляхом нелінійних топологічних збуджень, що створюються в полімерних ланцюгах як результат пайерлсівської нестабільности [10], а саме — солітонів у *транс*поліацетилені та поляронів або біполяронів у полі*пара*фенілені (ППФ) [1, 2] та інших подібних до нього полімерах, що містять бензольні кільця, — поліариленах [3, 5]. Незважаючи на велику кількість публікацій, присвячених механізму провідности в спряжених полімерах, присудження Нобелівської премії 2000 р. Мак Даймідові та фізику Ґіґерові за дослідження в цій галузі, однозначної точки зору на закономірності транспорту заряду в таких системах на сьогодні немає. Серед наявних уявлень найпоширенішою є солітонна теорія провідности, відома як модель Су–Шрифера–Ґіґера [4], розвинута для поліацетилену [1,2,4]. Ківельсон запропонував модель [11], що припускає можливість міжланцюгового транспорту заряду як результат стрибків між нейтральними та зарядженими солітонними станами на ізоенерґетичних рівнях. Якщо рівень леґування зростає, ізоенерґетичний стрибок заряду замінюється тунелюванням або стрибками між сусідніми сильнолеґованими острівцями в межах моделі Мотта [12]. На відміну від поліацетилену та подібних до ППФ матеріялів, поліанілін (ПАН) і його похідні, в тому числі поліамінофеноли, містять атом азоту, включений у ланцюг спряження. Окрім цього, бензольні кільця поліаніліну можуть обертатися або повертатися, модулюючи сильні електрон-фононні взаємодії [1]. Специфічна природа носіїв у поліанілінових сполуках (аміновмісних поліариленах) є причиною їхньої незвичайної зарядно-транспортної поведінки в різних інтервалах температур [1,3,5]. У поліароматичних сполуках, таких, як поліпарафенілен, поліпірол, а також аміновмісних поліариленах, до яких належить поліанілін та його похідні, як носії заряду розглядають позитивні або неґативні полярони, (катіон- або аніонрадикали), які в сильнолеґованих полімерах утворюють біполярони [1,3,5]. Установлено, що в ділянці температур, які наближаються до абсолютного нуля, температурна залежність провідности поліариленів може мати металічний характер (позитивний знак температурного коефіцієнта опору, від'ємна термо-е.р.с., незалежний від температури спіновий парамагнетизм [6,7]), в ділянці температур (10–273 K) характер зміни електропровідности може бути описаний у межах стрибкової моделі [1,5,9]. Для сполук типу поліаніліну питома електропровідність (σ) змінюється з температурою за законом $\sigma = \sigma_0 \exp[-(T_0/T)^{1/2}]$, що описує типовий квазіодномірний стрибок змінної довжини між найближчими ланцюгами. У цьому рівнянні $T_0 = 16/[\alpha^{-1}N(E_F)zk]$, α^{-1} — довжина електронної локалізації, $N(E_F)$ — густина станів на рівні Фермі, яку можна визначити на базі магнетних вимірювань [7,9], z — число найближчих сусідніх ланцюгів (для ПАН припускається чотири), k — стала Больцмана. Однак макроскопічна або ефективна електропровідність полімерів є суперпозицією окремих зарядно-транспортних процесів. Тому при вищих температурах така модель не є адекватною

[1,2,13]. Водночас важливими є дані про закономірності зміни електропровідности нелеґованих поліариленів під час їх експлуатації та переробки при підвищених температурах.

Дослідження, проведені для молекулярних і деяких полімерних органічних напівпровідників у ділянці $T > 273$ K, показали можливість застосування для опису температурної залежности провідности (σ) в цій ділянці деяких положень зонної теорії [2,8], зокрема експоненціяльного рівняння $\sigma = \sigma_0 \exp(\Delta E/2kT)$, у якому ΔE — енерґія активації провідности, σ_0 — стала [10]. Для питомого опору органічних напівпровідників це рівняння має вигляд $\rho = \rho_0 \exp(\varepsilon_\sigma/2kT)$, у якому енерґія активації $\Delta E = \varepsilon_\sigma$, стала $\rho_0 = 1/\sigma_0$ [8]. Перевірити можливість і межі застосування цього рівняння для опису температурної залежности електропровідности нелеґованих поліаренів різної будови в ділянці температур 273–773 K стало метою цієї роботи. Для цього проведено дослідження структури, температурної залежности провідности, термічної поведінки нелеґованого поліаніліну і вперше його похідних — полі*орто*- та полі*мета*амінофенолу.

Полімери одержували методом окисної полімеризації відповідного мономера (аніліну, *о*-амінофенолу, *м*-амінофенолу) при пероксодисульфаті амонію у водному розчині сірчаної кислоти згідно з [14]. Отриманий продукт нейтралізували 5% розчином аміаку, багатократно промивали дистильованою водою до повного видалення залишків електроліту ацетоном і сушили в умовах динамічного вакууму при $T = 293$–423 K протягом 8 годин. Дослідження молекулярної структури полімерів, проведені за допомогою ІЧ-спектроскопії ("Specord M–80", таблетки з KBr), дали змогу встановити для нелеґованого поліаніліну (ПАН) наявність смуг поглинання, які вказують на відповідність елементарної ланки синтезованого полімеру емеральдиновій основі [1,3,5], яка наведена на рис. 1,а. У структурі елементарної ланки полі*мета*амінофенолу (ПмАФ), окрім *пара*-дизаміщеного ароматичного кільця (смуги 3080, 1520, 760 см$^{-1}$) та аміногрупи (3350, 1574 см$^{-1}$), виявлено гідроксильну групу (смуги поглинання 3600, 1410, 1200 см$^{-1}$), що дозволяє припустити лінійне з'єднання мономерних ланок [12] з утворенням структури, подібної до ПАН (рис. 1,б). У полі*орто*амінофенолі (ПоАФ) смуга, відповідальна за валентні коливання OH-групи, виявлена при 3400–3200 см$^{-1}$ (зв'язаний гідроксил). Водночас у спектрах є смуга в ділянці 1270...1200 см$^{-1}$, характерна для ефірного кисню, а також смуги, які відповідають групам –NH– (3350, 1580, 1230 см$^{-1}$), що вказує на можливість утворення гетероциклів. Згідно з отриманими та відомими літературними даними [15,16], молекулярна структура полі*орто*амінофенолу може бути зображена, як показано на рис. 1,в.

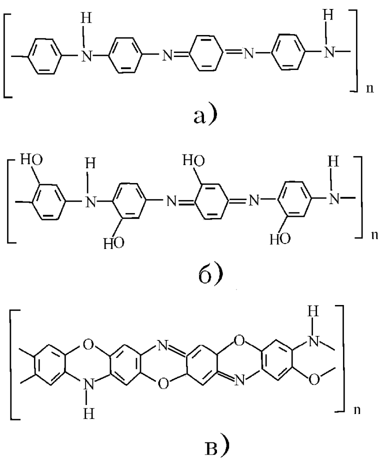

Рис. 1. Структура елементарної ланки поліаніліну (а), полі*мета*амінофенолу (б) та полі*орто*амінофенолу (в).

Дослідження термічної поведінки зразків проводили на дериватографі Q–1500 D в температурному інтервалі 273–1273 K в атмосфері повітря. Еталон — Al_2O_3. Швидкість нагріву 10 K/хв. Вимірювання питомої провідности (σ) як величини, оберненої до питомого опору, здійснювали в умовах динамічної зміни температури, сумірної зі швидкістю нагріву в умовах термоґравіметрії (ТГ). Зразок у вигляді таблетки ($d = 2$ мм, $h = 2$ мм) поміщали між двома дисковими нікелевими електродами у кварцовий циліндр із умонтованою термопарою (хромель-копель), де він знаходився під постійним тиском $8 \cdot 10^4$ Па, при якому, згідно з літературними даними [8], опір органічних напівпровідників наближається до значення власного питомого опору. Вивчення кристалічної структури зразків здійснювали методом порошкової рентґенівської дифракції з використанням дифрактометра ДРОН–2.0, (FeK_α-випромінювання) при $T = 295$ K. Розрахунок рівня кристалічности та визначення розмірів кристалітів проводили згідно з [17].

Полімер	σ_{293} Ом$^{-1}\cdot$м$^{-1}$	ρ_0 Ом$\cdot$м	ε_σ eВ	Температурний інтервал, K
ПАН	$2\cdot10^{-6}$	2.08	0.59 ± 0.02	293–423
ПоАФ	$5\cdot10^{-8}$	$0.59\cdot10^{-2}$	1.59 ± 0.03	403–533
ПмАФ	$7\cdot10^{-7}$	$1.05\cdot10^{-5}$	1.61 ± 0.03	293–338

Таблиця 1. Параметри провідности аміновмісних поліаренів.

При дослідженні температурної залежности питомого опору поліариленів, нормованого до опору, виміряного при кімнатній температурі (ρ/ρ_{293}), встановлено, що характер зміни опору з температурою визначається будовою дослідженого полімеру і є різним залежно від інтервалу температур, у якому проводять вимірювання (рис. 2). Для всіх досліджених полімерів, як і для більшости органічних напівпровідників [2,8], на початковій ділянці підвищення температури питомий опір зразків зменшується за експоненціяльним законом. Лінійний характер залежности $\lg(\rho/\rho_{293}) - 1/T$ для цієї ділянки свідчить про термоактиваційну природу провідности й дає змогу розрахувати значення енерґії активації транспорту заряду та сталої ρ_0 в цьому інтервалі температур залежно від природи поліарилену (табл. 1).

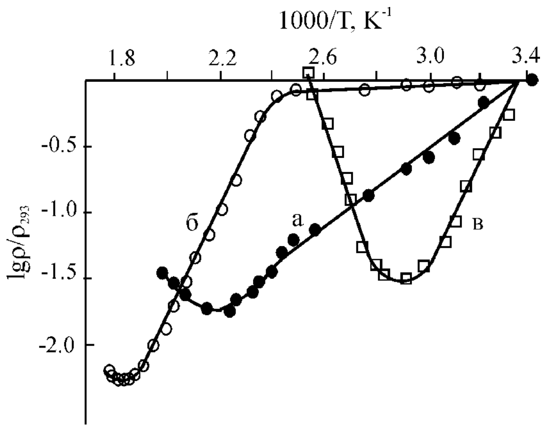

Рис. 2. Температурна залежність питомого опору поліаніліну (а), полі*орто*амінофенолу (б) та полі*мета*амінофенолу (в).

Знайдено, що найвищу провідність серед досліджених поліариленів мають зразки ПАН. Ділянка зменшення опору для цього полімеру лежить в інтервалі $T = 293$–423 K. При подальшому підвищенні температури характер температурної залежности опору змінюється, а саме — після невеликої перехідної ділянки при $T = 433$–463 K спостерігається його ріст. Значення енерґії активації ε_σ для ПАН є набагато нижчим порівняно з поліамінофенолами (див. табл. 1). Характер температурної залежности питомого опору ПоАФ наближається до залежности, знайденої для поліпарафенілену [18], очевидно, внаслідок наявности у структурі цього полімеру жорстких гетероциклічних структур. Питомий опір ПоАФ починає різко зменшуватись тільки після досягнення $T = 393$–403 K і після прямолінійної ділянки при $T = 403$–523 K в інтервалі 533–553 K мало змінюється з температурою. Водночас для ізомерного до нього ПмАФ значне зменшення опору з температурою спостерігається в інтервалі T=293–343 K. При досягненні $T = 343$–363 K після невеликої перехідної ділянки помітна зміна знака температурного коефіцієнта питомого опору, і опір полімеру швидко зростає. Описані зміни характеру провідности поліариленів були зіставлені з їхньою термічною поведінкою в тому самому інтервалі температур.

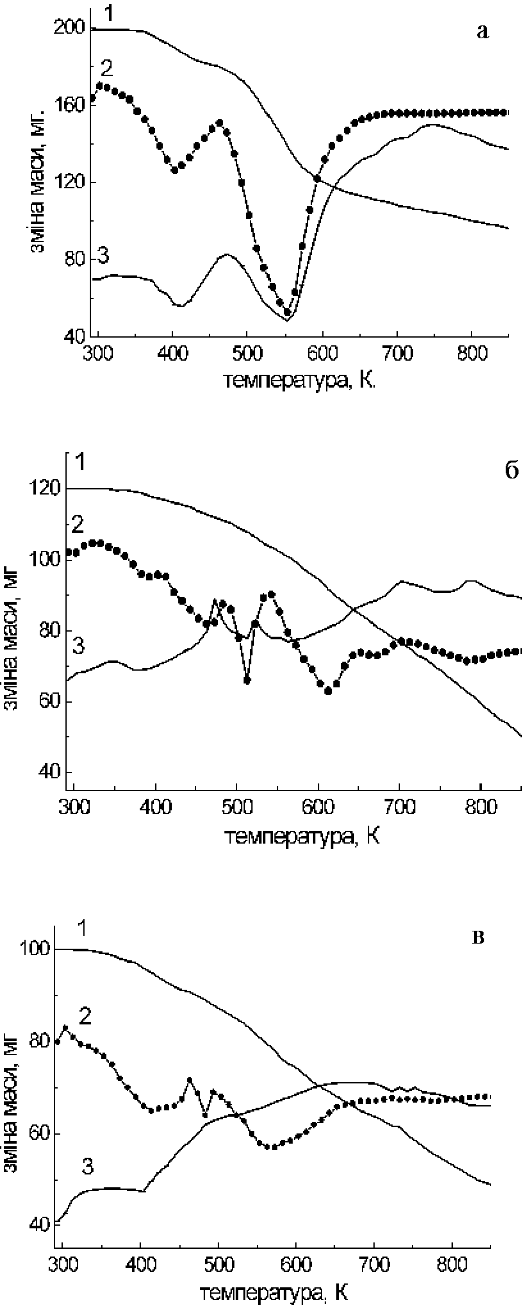

Рис. 3. Термоґравіметричні криві розкладу поліаніліну (а), полі*орто*амінофенолу (б), полі*мета*амінофенолу (в): 1 — крива втрати маси (ТГ), 2 — швидкість утрати маси (ДТГ), 3 — диференційна температурна залежність (ДТА).

Термоґравіметричними дослідженнями встановлено, що для аміновмісних поліариленів властивими є декілька основних екстремумів утрати маси, ендо- або екзотермічний характер яких свідчить про перебіг структурних змін у полімері (рис. 3). Для ПАН спостерігається ендотермічний максимум при T = 393–403 К, пов'язаний із видаленням хемосорбованої вологи. Екзотермічний максимум при T = 433–483 К можна віднести до перебігу процесів зшивки полімеру, можливо, з утворенням феназинових структур [19], в інтервалі температур понад 493 К відбувається руйнування полімерного ланцюга. У поліамінофенолах складний характер ДТА- та ДТГ-кривих свідчить про перебіг структурних фазових переходів у полімері, що спричиняє різку зміну опору. При T = 413–433 К можливе видалення хемосорбованої вологи, а при досягненні $T \geq 513$ К відбувається деструкція макроланцюгів поліамінофенолів, про що свідчать значні масові втрати на ТГ-кривій.

При зіставленні даних, наведених на рис. 2 і 3 для ПАН і ПоАФ, можна припустити, що зміна нахилу температурної залежности опору спостерігається при температурах, які відповідають початкові термічної деструкції полімеру. У ПмАФ зміна характеру провідности вже при T = 338 К ймовірно спричинена перетвореннями його молекулярної структури з формуванням полімеру ступінчастого ("ladder" [16]) типу, провідність якого внаслідок порушення системи спряження низька.

Полімер	Дифракційні максимуми, 2θ, град	Міжплощинні відстані, d, нм	Розміри кристалітів, L, нм	Ступінь кристалічности, $I \pm 2$ %
Поліанілін	14.5	0.767	2.0–2.5	25
	22.5	0.496		
	27.0	0.415		
	32.6	0.345		
Полі*орто*-амінофенол	16.5	0.675	1.0–1.5	41
	20.4	0.547		
	26.5	0.423		
	31.3	0.359		
	36.0	0.313		
	40.8	0.278		
Полі*мета*-амінофенол	20.3	0.549	1.5–2.0	23
	22.0	0.507		
	23.6	0.474		
	25.8	0.434		
	34.2	0.329		
	36.1	0.313		
	48.8	0.234		

Таблиця 2. Параметри рентґенівської дифракції, розміри кристалітів та ступінь кристалічности аміновмісних поліариленів.

Згідно з даними рентґенівського дифракційного аналізу, всі досліджені полімери є аморфно-кристалічними матеріялами, рентґенівський ступінь кристалічности яких не перевищує 50%. Дифрактограми одержаних полімерів характеризуються наявністю широкого аморфного гало і дифракційних кристалічних піків у ділянці кутів розсіювання 2θ = 10–60°. Знайдено, що для ПмАФ та ПАН кристалічні рефлекси є вужчими порівняно з ПоАФ, для якого спостерігаються розширені піки (рис. 4). Таке розширення відбувається, як правило, у випадку, коли кристаліти з відносно високим ступенем досконалости мають дуже малі розміри [20]. Розраховані за методом Шерера [17] розміри кристалітів у досліджуваних полімерах є відносно малими і складають для ПАН 2.0–2.5 нм, для ПоАФ — 1.0–1.5 нм (табл. 2). Підрахунок рентґенівського ступеня кристалічности дав змогу встановити, що найвищим цей показник є для ПоАФ (41%), тоді як для ПоАФ і ПАН знаходиться майже на одному рівні (23–25%).

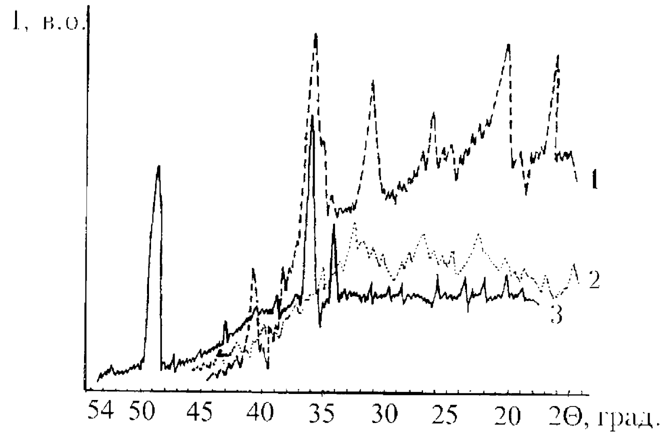

Рис. 4. Рентґенівські порошкові дифрактограми полі*орто*амінофенолу (1), поліаніліну (2), полі*мета*амінофенолу (3).

Одержані результати дослідження провідности, термоґравіметрії свідчать про суттєвий вплив процесів термічної деструкції полімерів на їх провідність. Для інтервалу температур, що відповідають лінійній ділянці зменшення опору, можна застосувати стосовно досліджених поліариленів деякі положення зонної моделі транспорту заряду. Згідно з наявними уявленями, значення енерґії активації провідности може бути інтерпретоване як ефективна ширина забороненої зони, а стала ρ_0 — як функція довжини вільного пробігу носіїв заряду [8,13]. У нелеґованих зразках поліариленів значення ε_σ знаходиться в межах, характерних для власних напівпровідників [1,2,8]. Високі значення опору, які спостерігаються для поліамінофенолів, зумовлені, найвірогідніше, наявністю гідроксильного замісника в молекулярній структурі поліариленів, що спричиняє порушення системи спряження вздовж полімерного ланцюга і виникнення значного енерґетичного бар'єра для перенесення заряду [1], внаслідок чого і спостерігаються підвищені у 2–3 рази порівняно з ПАН значення енерґії активації провідности.

[1] R. S. Kohlman, J. Joo, A. J. Epstein, *Conducting polymers: electrical conductivity. Physical properties of polymers handbook* (J. E. Mark.-Amer. Inst. Phys. Woodbury, New-York, 1996).

[2] Ж. Андре, Ж. Симон, *Молекулярные полупроводники* (Мир, Москва, 1988).

[3] *Электрохимия полимеров*, под ред. М. Р. Тарасевича, Е. И. Хрущевой (Наука, Москва, 1990).

[4] W. P. Su, J. R. Schrieffer, A. J. Heeger, Phys. Rev. B **22**, 2099 (1980).

[5] A. Wolter, P. Rannou, J. P. Travers, B. Gilles, D. Djurado, Phys. Rev. B **58**, 7637 (1998).

[6] T. H. Gilani, T. Ishiguro, J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 727 (1997).

[7] Е. И. Аксиментьева, М. Баран, В. П. Дьяконов, Э. Е. Зубов, Р. Шимчак, Физ. тверд. тела **38**, 2277 (1996).

[8] Х. Инокути, Х. Акамату, *Электропроводность органических полупроводников* (Изд. иностр. лит., Москва, 1963).

[9] A. Raghunathan, P. K. Kahol, B. J. McCormick, Solid State Commun. **108**, 817 (1998).

[10] R. E. Peierls *Quantum Theory of Solid* (Clarendon, Oxford, 1955).

[11] S. Kivelson, Phys. Rev. B **25**, 3798 (1982).

[12] Н. Ф. Мотт, Э. А. Девис, *Электронные процессы в некристалических веществах. В 2-х томах* (Мир, Москва, 1986)

[13] Р. Смитт, *Полупроводники* (Мир, Москва, 1982).

[14] Е. И. Аксиментьева, В. П. Закордонский, Е. П. Ковальчук и др., А. С. 1772110 СССР, МКИ С08 G 73/00; заявлено 01.07.90; опубл. 30.10.92, бюл.№ 40, 3с.

[15] Т. А. Плюснина, Е. И. Аксиментьева, Е. П. Ковальчук, Электрохимия **30**, 825 (1994).

[16] D. Goncalves, R. C. Faria, M. Yonashiro, L. O. S. Bulhoes, J. Electroanal. Chem. **487**, 90 (2000).

[17] М. А. Мартынов, К. А. Вылегжанина, *Рентгенография полимеров* (Химия, Ленинград, 1978).

[18] N. Bodnaruk-Lupshak, O. I. Aksimentyeva, Function Materials **5**, 413 (1998).

[19] V. G. Kulkarni, L. D. Campbell, W. R. Mathew, Synth. Met. **30**, 321 (1989).

[20] Б. Вундерлих, *Физика макромолекул* (Мир, Москва, 1976).

TEMPERATURE DEPENDENCE OF ELECTROCONDUCTIVITY AND STRUCTURE OF AMINOCONTAINED POLYARILENES

O. I. Aksimentyeva, M. Ya. Grytsiv, O. I. Konopelnyk

Ivan Franko National University of Lviv,

50 Dragomanov Str., Lviv, UA–79005, Ukraine

The structure and temperature dependence of resistance and thermal stability of undoped aminocontained polyarylenes (polyaniline, poly-ortho- and poly-meta-aminophenoles) have been investigated in the range of $T =$ 293–773 K. It is found that the studied samples are amorphously-crystalline materials with contents of crystalline phase 23–41% and crystallites dimensions 1.0–2.5 nm. It is manifested that the character of polymers resistance change with temperature is attributed to organic semiconductors. A change of inclination of resistance temperature dependence is compared with main extrema of thermogravimetrical curves possibly entailed by transformations of molecular structure and beginning of polymers thermal decomposition.