

УДК 541.64 : 537.314

ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ГИСТЕРЕЗИС ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ  
ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИФЕНИЛЕНА

Ю. А. Видади, А. В. Рагимов, Л. Д. Розенштейн

Приведены результаты исследования электропроводности на постоянном и переменном токе полифениленов, полученных поликонденсацией в расплаве мономера и в растворителях: *n*-гептане, нитрометане и нитробензоле. Различие в электропроводности и энергии активации продуктов объясняется влиянием органических примесей — полярных молекул растворителей, наличие которых установлено элементным анализом. В свободных от этих примесей полимерах наблюдается термогистерезис электропроводности. Обнаружена корреляция между потерей массы и энергией активации электропроводности в процессе термообработки полимеров.

В полимерах широко исследуются различного рода переходные процессы между двумя равновесными состояниями, протекающие под действием внешних факторов — температуры, электрического поля, механической нагрузки и т. п. Эти релаксационные процессы связаны с перегруппировкой цепных молекул и протекают медленно, в некоторых случаях продолжаясь много часов. По этой причине одним из проявлений релаксации в полимерах является гистерезис, характеристики которого зависят от скорости изменения воздействующего фактора. В случае полуупроводниковых полимеров, обладающих повышенной проводимостью электронного характера, релаксационные процессы проявляются и в электрических характеристиках. Подобная релаксация, проявившаяся в значительном термогистерезисе, обнаружена нами при исследовании электропроводности и диэлектрических характеристик полимеров, относящихся к классу производных полифенилена.

Исследовали полиоксифенилен (ПОФ), полиметоксифенилен (ПМФ) и поли-*n*-диметоксифенилен (ПДМФ), синтезированные по методике, описанной в работе [1], в присутствии  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{CuCl}_2$  поликонденсацией в расплаве мономера (в массе) и в растворителях: *n*-гептане, нитрометане и нитробензоле. Очистку полимеров от катализаторов, мономеров и растворителя производили перегонкой с водяным паром, многократной обработкой горячей 20%-ной соляной кислотой и переосаждением из растворов ДМФ со смесью гептана и бензола. Полученные продукты представляли собой порошки от кирпично-красного до черного цвета.

Измерения проводили в вакууме ( $\approx 10^{-3}$  тор) в широком температурном ( $T=20\text{--}300^\circ$ ) и частотном ( $f=5\cdot 10^4\text{--}3\cdot 10^7$  Гц) интервалах на порошках, таблетированных в специальной пресс-форме под давлением  $2\cdot 10^3$  кГ/см<sup>2</sup>, которые подвергали предварительной термической обработке. Температуру обработки повышали ступенчато ( $\Delta T=50^\circ$ ). Длительность прогревания на каждой ступени составляла 15 мин. Электроды из серебра наносили термическим напылением в вакууме ( $\approx 10^{-5}$  тор). Измерения электропроводности на постоянном токе проводили с помощью электрометра У1-2, а для исследований на переменном токе применяли стандартные мостовые и резонансные методы. В последнем случае за эквивалентную схему образца принимался конденсатор без потерь, запущенный активным сопротивлением, так как дополнительными измерениями проводимости на таблетках разных толщин мы установили, что влияние приэлектродных сопротивлений пренебрежимо мало. Термическую стабильность полимеров изучали на дериватографе при линейном увеличении температуры со скоростью 5 град/мин.

На рис. 1, а приведены температурные зависимости удельной электропроводности  $\sigma$  для ПМФ в режиме нагревания и охлаждения (кривые 1—3) при скорости изменения температуры 2 град/мин. Видно, что в рассматриваемом температурном интервале имеется термогистерезис, который при измерении на постоянном токе может приводить к различию в  $\sigma$  до одного порядка (кривая 1). При измерении на переменном токе проводимость оказывается более высокой (кривые 2 и 3). Как было показано для многих неупорядоченных структур [2], в том числе и для органических полупроводников [3], такое поведение соответствует перескоковому характеру переноса заряда. При этом температурная зависимость  $\sigma$  при возрастании частоты становится более слабой. Тем не менее и в этом слу-

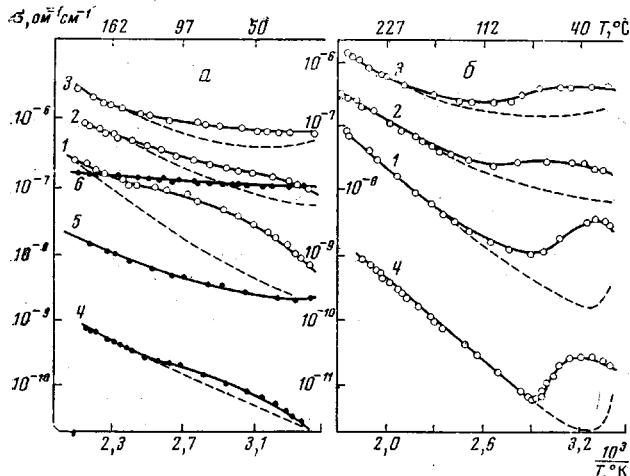


Рис. 1. а — Температурные зависимости электропроводности в режиме нагревания (сплошные линии) и охлаждения (пунктир) для ПМФ, полученного в расплаве мономера (1—3) и в нитробензоле (4—6): 1 и 4 — на постоянном токе; 2 и 5 — на частоте  $6 \cdot 10^4$ , 3 и 6 —  $6 \cdot 10^6$  Гц; скорость изменения температуры 2 град/мин; б — то же после термической обработки при  $350^\circ$

чае термогистерезис электропроводности остается значительным. Наблюдение гистерезиса как на постоянном, так и на переменном токе высокой частоты ( $6 \cdot 10^6$  Гц) показывает, что его нельзя связывать с явлениями электрической поляризации материала под действием приложенного поля. Термогистерезис сохраняется и в том случае, если полимер был подвергнут термообработке при высокой температуре ( $350^\circ$ ), после которой проводимость его существенно изменяется (рис. 1, б, кривые 1—3).

Ход кривой температурной зависимости  $\sigma$  определяется скоростью изменения температуры. Для ПДМФ это проиллюстрировано на рис. 2, где приведены данные, полученные при измерениях на постоянном токе в режиме нагревания при трех различных скоростях. После охлаждения от высоких температур с такими же скоростями образец имеет низкое значение проводимости, которое при комнатной температуре оказывается неравновесным и изотермически повышается до стационарного значения. Поэтому каждая кривая рис. 2 была получена после выдерживания образца при комнатной температуре в течение нескольких часов для достижения стационарного значения. Описанное поведение воспроизводится при неоднократных измерениях. Следует отметить, что эффект не является следствием обратимого воздействия молекулярного кислорода. Во-первых, влияние кислорода на электропроводность полимерных полупроводников обычно проявляется лишь при измерениях на постоянном токе и в области звуковых частот измерения (в нашем случае явление проявляется и

на частоте измерения  $6 \cdot 10^6$  гц); во-вторых, наблюдаемый обратимый термогистерезис в электропроводности и тангенс угла диэлектрических потерь  $\operatorname{tg} \delta$  в вакууме и в воздухе качественно не различаются. Таким образом, термогистерезис является свойством самих рассмотренных полимеров.

Из приведенных результатов следует, что полифенилены могут находиться в двух состояниях с различной электропроводностью и соответствующим ей  $\operatorname{tg} \delta$ . В области температур, где оба эти состояния могут существовать, состояние, стабильное при высоких температурах, имеет меньшую проводимость. По-видимому, перестройка, приводящая к образо-

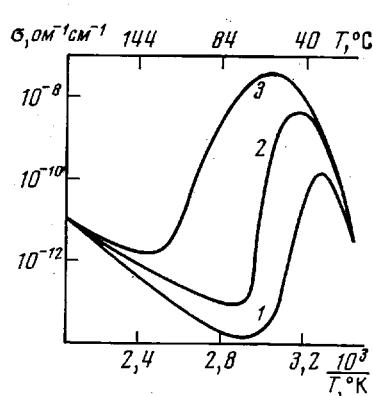


Рис. 2

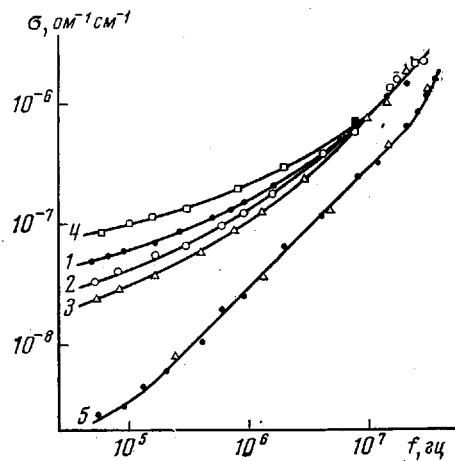


Рис. 3

Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности на постоянном токе для ПДМФ, полученного в *n*-гептане, в режиме нагревания со скоростью 0,5 (1), 1 (2) и 7 град/мин (3)

Рис. 3. Частотная зависимость электропроводности для ПМФ, полученного в расплаве мономера (1-4) и в нитробензоле (5) при 24° (1-3, 5) и 200° (4, 5). Температура обработки 250 (1, 5), 300 (2, 5), 350° (3-5)

ванию состояния, стабильного при низких температурах, приводит к лучшим условиям для переноса заряда. При относительно высоких температурах тепловое движение макромолекул или их боковых групп может менять вероятность межмолекулярных переходов электронов проводимости за счет изменения потенциальных барьеров и стерических препятствий перескoku носителя.

Указанные закономерности характерны для всех трех полимеров, но лишь в случае, если они синтезированы в расплаве мономера или в неполярном растворителе. Если в качестве среды для поликонденсации использовался полярный растворитель — нитрометан или нитробензол, то релаксация электропроводности и, как следствие, ее термогистерезис практически отсутствуют. Это видно из рис. 1, а, где приводятся температурные зависимости  $\sigma$  для ПМФ, полученного в нитробензоле (кривые 4-6).

Различия проявляются и в частотных зависимостях проводимости (рис. 3). Участок, соответствующий теоретической зависимости  $\sigma \sim f^s$  со значением  $s \approx 1$  ( $s$  — степень частоты), характерный для перескоковой проводимости [2, 4], охватывает для полимера, синтезированного в нитробензоле, большой частотный интервал (кривая 5), и для него проводимость на всех частотах (как и на постоянном токе) ниже, чем проводимость того же полимера, полученного в массе или в *n*-гептане (кривая 1). По-разному сказываются на полимерах термообработка и температура измерения. Если в одном случае мы наблюдаем снижение проводимости

в интервале частот  $10^4$ – $10^7$  Гц после термической обработки при различных температурах (кривые 1–3), то в другом случае проводимость при этих частотах после аналогичной обработки остается постоянной (кривая 5). Повышение температуры измерения приводит к аналогичному влиянию на характеристику (кривые 4 и 5). Кроме того, для второй группы полимеров наблюдается начало области квадратичной зависимости  $\sigma$  от частоты, что может свидетельствовать о существенном различии в двух группах полимеров центров перескоков – полимерных кластеров [5].

По-разному изменяются и температурные зависимости электропроводности на постоянном токе после ступенчатой термической обработки. Для первой группы полимеров энергия активации электропроводности  $\Delta E$

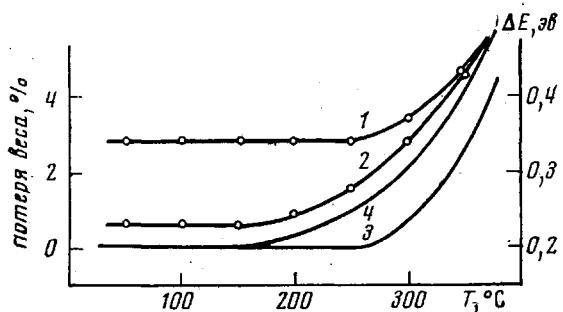


Рис. 4. Зависимости  $\Delta E$  (1, 2) и потери веса при нагревании со скоростью 5 град/мин (3, 4) от температуры предварительной обработки для ПМФ, полученного в расплаве мономера (1, 3) и в нитробензоле (2, 4)

в широком интервале температур обработки (до 250°) остается постоянной (рис. 4, кривая 1); для другой группы она непрерывно увеличивается, начиная со значительно низкой температуры обработки (кривая 2). Сопоставление этих данных с результатами исследования потери веса полимеров при линейном нагревании показывает, что нарастание  $\Delta E$  связано со структурными превращениями (кривые 3 и 4). Температура предварительной термообработки, которая приводит к увеличению энергии активации, и температура начала разложения полимеров находятся в хорошем согласии.

В полимерах, полученных в полярном растворителе, явно выраженный гистерезис появляется после термообработки при достаточно высокой температуре. Для ПМФ это показано на рис. 1, б, кривая 4. Сопоставление с кривой 1 (рис. 1, б) показывает, что после термообработки вещество, независимо от условий синтеза, имеет сходные термогистерезисные характеристики и одинаковые  $\Delta E = (0,43 \pm 0,02)$  эВ. Характер влияния термообработки одинаков для всех изученных полимеров, если для их синтеза применять нитробензол или нитрометан.

Следует отметить, что указанные выше различия в электрических свойствах двух групп полимеров не являются для них единственными. Эти продукты имеют и различные физико-химические свойства – растворимость, плавкость, вязкость, адгезию [1]; отличаются они и по выходу продукта при синтезе, который составляет, например, для ПДМФ 28% в *n*-гептане и достигает 65% в нитрометане. Условие синтеза влияет также на величину средней молекулярной массы полимеров. Для ПОФ эта величина равна 6700, если поликонденсация проведена в расплаве мономера, 6400 – в гептане и 6140 – в нитробензоле. Однако подобное различие в молекулярной массе полимеров не может быть причиной описанного выше качественного различия в электрических характеристиках.

Для выяснения причин указанных различий в поведении полимеров был проведен элементный анализ, результаты которого приведены в таблице. Видно, что в полимерах, полученных в нитрометане или же в нитробензоле, содержится 3–6% азота. Это может быть связано со сродством мономера к азотсодержащим полярным молекулам растворителя и, возможно, с образованием в процессе поликонденсации специфического комплекса молекул растворителя с полимером. Термообработка приводит к удалению из материала оставшихся даже после очистки вышеуказанными способами полярных молекул растворителя и появлению термогистерезиса, характерного для производных полифенилена. Это подтверж-

#### Элементный состав производных полифенилена

Полимер	Раствори-тель	После термообработки при $T, ^\circ\text{C}$									
		150					350				
		C	H	N	Cl	O	C	H	N	Cl	O
ПОФ	Гептан	75,14	4,76	—	3,45	16,65	75,76	3,84	—	4,47	15,93
	$\text{CH}_3\text{NO}_2$	73,80	4,26	3,45	2,31	16,18	71,74	2,99	—	2,06	23,21
ПМФ	Гептан	76,69	4,69	—	2,86	15,76	76,14	3,24	—	—	20,62
	$\text{CH}_3\text{NO}_2$	71,13	4,59	6,00	3,69	14,80	75,34	3,17	—	3,15	18,34
ПДМФ	Гептан	67,21	5,62	—	1,32	25,85	72,85	5,58	—	—	22,06
	$\text{CH}_3\text{NO}_2$	68,23	4,82	3,01	1,55	22,39	66,55	4,09	—	1,21	28,15

дается результатами элементного анализа полимеров второй группы, выполненного после термообработки при  $350^\circ$ . После такой обработки азот в составе материала полностью отсутствует.

Мы обращаем внимание на тот факт, что электропроводность одного и того же полимера в зависимости от поляризуемости молекул растворителя, в котором проводится поликонденсация, значительно различается (рис. 1, кривые 1, 4). Следовательно, описанные выше способы получения полимеров при дальнейшей разработке могут стать эффективным методом управления полупроводниковыми свойствами соединений с разветвленной системой сопряжения.

Азербайджанский инженерно-строительный институт  
Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию  
16 VI 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. B. Рагимов, С. П. Садых-заде, Т. Ш. Закиров, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., A15, 1459, 1973.
2. H. Мотт, Э. Дэвис, Электронные процессы в некристаллических веществах, «Мир», 1974.
3. Ю. А. Бидади, Л. Д. Розенштейн, Е. А. Чистяков, Физика твердого тела, 11, 219, 1969.
4. M. Pollak, Phil. Mag., 23, 519, 1971.
5. S. Hideo, J. Phys. Soc. Japan, 36, 1087, 1974.