

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XXIV

1982

№ 12

ПИСЬМА В РЕДАЦИЮ

УДК 541.64:537.3

ВЗАИМОСВЯЗЬ ПАРАМАГНЕТИЗМА И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПОЛИМЕРОВ С РАЗВИТОЙ СИСТЕМОЙ СОПРЯЖЕНИЯ

*Видади Ю. А., Рагимов А. В., Мамедов Б. А.,
Гусейнов С. А., Лиогонский Б. И.*

Вопрос о взаимосвязи парамагнетизма полимеров, имеющих развитую систему сопряжения, с электропроводностью образцов на их основе до последнего времени остается открытым. Лишь в некоторых случаях сравнение парамагнетизма с электропроводностью в постоянном поле приводило к качественным выводам [1]. Следует, однако, отметить, что на электропроводность на постоянном токе сильно влияют структурные дефекты, понижая подвижность носителей заряда.

Тем не менее и на постоянном токе было качественно показано, что генерирование в полимерах с развитой системой сопряжения радикальных состояний семихинонного типа приводит к увеличению электропроводности [2].

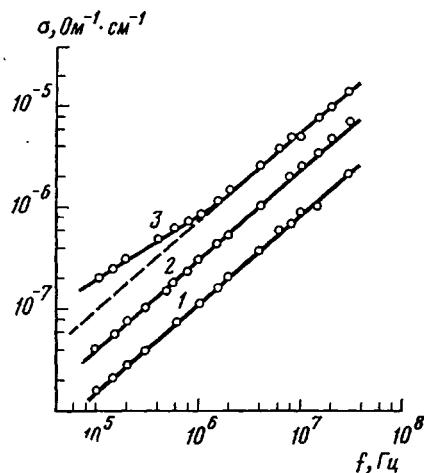
Нами на постоянном и переменном токе изучены электрические свойства полисопряженных олигофенолов (на примере олигонафтолов с $M_w=1400-1450$, $M_n=810-870$ и гидроксильным числом 11,0–11,2%), в которых направляемо генерировали различное количество радикальных состояний феноксильного типа, и установлена количественная корреляция между числом парамагнитных центров N_c и плотностью состояний на уровне Ферми $N(E_F)$, близких к зоне проводимости (таблица).

Установлено, что в постоянном поле с ростом N_c проводимость образцов увеличивается (таблица).

Электропроводность в переменном поле $\sigma(\omega)$ с ростом частоты увеличивается по степенному закону (рисунок).

Частотные зависимости $\sigma(\omega)$ и малая подвижность носителей тока [3] позволяют заключить, что на переменном токе преобладает перенос заряда путем перескоков между локализованными состояниями с энергией вблизи уровня Ферми. В таком случае $\sigma(\omega)$ описывается выражением Поллака [4]:

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi^3}{96} e^2 k T N^2(E_F) \alpha^{-5} \omega \left[\ln \left(\frac{v_F}{\omega} \right) \right]^4, \quad (1)$$



Зависимость $\sigma(\omega)$ от частоты при 290 К для образцов олиго- α -нафтола при $N_c=7,5 \cdot 10^{18}$ (1); $1,3 \cdot 10^{19}$ (2) и $2,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (3)

где e — элементарный заряд, k — постоянная Больцмана, α^{-1} — радиус локализованного состояния, v_ϕ — фоновая частота.

Приняв $v_\phi=10^{12}$ Гц, $\omega=10^6$ с⁻¹ и $T=290$ К, получаем

$$N^2(E_F)=2,3 \cdot 10^{50} \sigma(\omega) \alpha^5 \quad (2)$$

Если выбрать $\alpha^{-1}=10$ Å, то значения $N(E_F)$, рассчитанные на основе $\sigma(\omega)$, находятся в хорошем согласии с N_c в олигонафтолах.

Некоторые парамагнитные и электрические показатели олигонафтолов

Олигомер	N_c , см ⁻³	σ (Ом ⁻¹ ·см ⁻¹) при		$N(E_F)$, см ⁻³ ·эВ ⁻¹
		$\omega=0$	$\omega=10^6$ с ⁻¹	
Олиго- α -нафтол	$7,5 \cdot 10^{18}$	$1,75 \cdot 10^{-13}$	$2,4 \cdot 10^{-8}$	$7,4 \cdot 10^{18}$
	$1,3 \cdot 10^{19}$	$5,7 \cdot 10^{-10}$	$6,1 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{19}$
	$2,7 \cdot 10^{19}$	$6,8 \cdot 10^{-9}$	$2,7 \cdot 10^{-7}$	$2,6 \cdot 10^{19}$
Олиго- β -нафтол	$4,1 \cdot 10^{18}$	$4,3 \cdot 10^{-14}$	$9,3 \cdot 10^{-9}$	$4,6 \cdot 10^{18}$
	$8,7 \cdot 10^{18}$	$6,2 \cdot 10^{-11}$	$3,4 \cdot 10^{-8}$	$8,8 \cdot 10^{18}$
	$2,5 \cdot 10^{19}$	$7,9 \cdot 10^{-10}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{19}$

На основании полученных данных можно прийти к выводу, что парамагнитные центры феноксильного типа в олигооксиариленах определяют величину $N(E_F)$. Зная N_c , можно определить $N(E_F)$ и $\sigma(\omega)$ для полимеров с развитой системой сопряжения такого типа.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бах Н. А., Ванников А. В., Гришина А. Д.* Электропроводность и парамагнетизм полимерных полупроводников. М.: Наука, 1971, с. 113.
2. *Лиогонький Б. И., Рагимов А. В., Берлин А. А.* Теорет. и эксперим. химия, 1965, т. 1, № 4, с. 511.

Институт хлорорганического
синтеза АН АзССР
Институт химической физики
АН СССР

Поступило в редакцию
18.V.1982