

УДК 541.64:537.5:543.422.4

КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ ИК-СПЕКТРАМИ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬЮ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОЛИЭТИЛЕН-ПОЛИПИРРОЛ¹

© 2006 г. О. А. Андреева*, Л. А. Буркова**, М. А. Смирнов*, Г. К. Ельяшевич*

*Институт высокомолекулярных соединений

Российской академии наук,

199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

**Государственный университет технологии и дизайна
191186 Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18

Поступила в редакцию 20.03.2006 г.

Принята в печать 25.07.2006 г.

Методом ИК-Фурье спектроскопии исследованы проводящие композиционные системы, полученные полимеризацией пиррола на пористых пленках ПЭ. Проводимость образцов варьировали с помощью дедопирования полипиррола. Низкочастотные края электронных полос поглощения квазичастиц, ответственных за проводимость полипиррола, попадают в ИК-область спектра и проявляются в виде полного поглощения в диапазоне 650–15000 см⁻¹ для образцов с проводимостью 1–10 См/см. Обнаружена корреляция между положением границы полного поглощения и величиной проводимости: с уменьшением проводимости граница полного поглощения сдвигается в область высоких частот. На основании полученных данных предложена модель электронного строения проводящего полипиррола.

ВВЕДЕНИЕ

Нейтральный полипиррол представляет собой диэлектрик с шириной запрещенной зоны порядка 4 эВ. Он может быть переведен в проводящее состояние химическим допированием, в результате которого происходит удаление электронов из полимерной цепи и образование положительных зарядов – структурных дефектов, называемых поляронами. Эти дефекты стабилизированы анионами донанта и сопряженной системой двойных связей. При высокой степени допирования расстояние между поляронами в пределах одной цепи уменьшается, что ведет к спариванию их спинов и образованию дикатионов – биполяронов со спином, равным нулю. Энергетические уровни поляронов и биполяронов располагаются в запре-

щенной зоне полимера, поэтому проводящий полимер можно рассматривать как полупроводник с акцепторным характером проводимости.

По своему электронному строению допированный полипиррол аналогичен сильнолегированным полупроводникам. И в том и в другом случае высокая концентрация структурных дефектов должна приводить к их взаимодействию и расщеплению энергетических уровней дефектных состояний в зоне. Однако имеется и существенное различие. Аморфный полимер характеризуется широким распределением электронных состояний по энергиям вследствие неодинакового окружения и различия в конформационных состояниях полимерной цепи. Это обстоятельство может вызывать появление флюктуационных уровней в запрещенной зоне, размытие краев и значительное уширение разрешенных зон, особенно со стороны низких энергий.

В электронных спектрах допированного полипиррола наблюдается широкая полоса поглощения [1, 2], положение которой подтверждает предположение о появлении электронных состояний в запрещенной зоне полимера. Согласно ли-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-32229) и Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН (проект “Синтез и исследование новых полимерных систем, содержащих полисопряженные полимеры и обладающих полупроводниковыми и электропроводящими свойствами”, направление “Электропроводящие и электроактивные полимеры”).

E-mail: andreev@OA11267.spb.edu (Андреева Ольга Арнольдовна).

Зависимость величины проводимости и границы полного поглощения от времени дедопирирования

Время, мин	σ_v , См/см	v, см ⁻¹	ΔE , эВ
Исходный образец	1.7×10^{-4}	660	0.08
5	7.0×10^{-5}	2450	0.30
10	5.0×10^{-6}	3640	0.45
12	5.0×10^{-7}	4010	0.50
20	1.0×10^{-7}	4150	0.52
30	1.7×10^{-7}	4300	0.53
40	1.0×10^{-7}	4600	0.57
60	1.0×10^{-7}	4700	0.58
120	1.0×10^{-8}	4700	0.58
180	1.0×10^{-8}	5030	0.63
1 сутки	1.0×10^{-9}	7100	0.88
4 суток	0.7×10^{-9}	7900	0.98
9 суток	10^{-9}	11000	1.37

тературным данным [3], положение максимума полосы варьируется в пределах 0.5–1.5 эВ. Ее относят к поглощению квазичастиц, ответственных за проводимость полипиррола. Разделение этой полосы на составляющие, соответствующие поглощению полярона и биполярона, в спектрах сильно дopedированного полипиррола представляют большие трудности вследствие их сильного перекрывания, большой полуширины и слабой воспроизводимости положения максимума. В теоретической работе [4] полосу с максимумом 0.7 эВ относят к поглощению полярона. Однако мы полагаем, что для установления корреляции между оптическими и электрическими свойствами dopedированного полипиррола важно знать не столько положение максимума электронных полос поглощения, сколько их ширину, поскольку именно положение низкочастотного края полосы определяет энергию активации проводимости. Анализ имеющихся публикаций показал, что такие исследования не проводились. В данной работе изучены ИК-спектры dopedированного полипиррола в широком интервале проводимостей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полипиррол не способен к пленкообразованию и обладает крайне низкой адгезией к другим полимерам. Распространенным способом его получения является осаждение на электроде в электрохимической ячейке, что ограничивает возможности его применения и исследования. Более перспективным представляется предложенный

ранее метод приготовления композиционных систем, содержащих полипиррол на пористой ПЭ-подложке [5].

Пористые пленки получали в процессе, основанном на экструзии расплава ПЭ (ПЭНД с $M_w = 1.4 \times 10^5$, $M_w/M_n = 6–8$ и температурой плавления $T_{пл} = 132^\circ\text{C}$). Пористая структура формировалась при одноосном растяжении экструдированных и затем отожженных пленок [6]. Толщина приготовленных пленок составляла 12 мкм, общая пористость – 48%. Пористые пленки содержали сквозные каналы с диаметром 180–500 нм.

Важной особенностью этих пленок является сильно развитый рельеф поверхности, формирующийся при одноосном растяжении на стадии по-рообразования и определяющий высокую адгезию этих пленок к различным покрытиям [5].

Полипиррол формировали непосредственно на пористой ПЭ-подложке методом окислительной полимеризации *in situ* в растворе мономера и окислителя (хлорного железа [7]) в смеси метанола с водой (соотношение 3:7), допантом в данном случае являлся хлорид-ион Cl^- . Содержание полипиррола в композите составляло 40 мас. %.

Проводимость полученного композита варьировали выдерживанием его в 1 М растворе NaOH (дедопирирование) в течение различного времени.

Образование фазы проводящего полимера в порах подложки [7] приводит к появлению объемной проводимости σ_v , которую измеряли двухэлектродным методом с использованием дисковых электродов. Следует отметить, что значения поверхностной проводимости исходных образцов на шесть порядков выше, чем объемной, однако метод измерения поверхностной проводимости нельзя использовать в столь широких пределах изменения проводимости, как двухэлектродный метод. Поэтому в качестве характеристики образцов взяли объемную проводимость, значения которой для композита в зависимости от времени дедопирирования представлены в таблице.

ИК-спектры получали на Фурье спектрометре “VERTEX” фирмы “Bruker” в ближней ($15000–4000 \text{ см}^{-1}$) и средней ($4000–400 \text{ см}^{-1}$) ИК-области спектра. Границу полного поглощения определяли на уровне 0.001 пропускания.

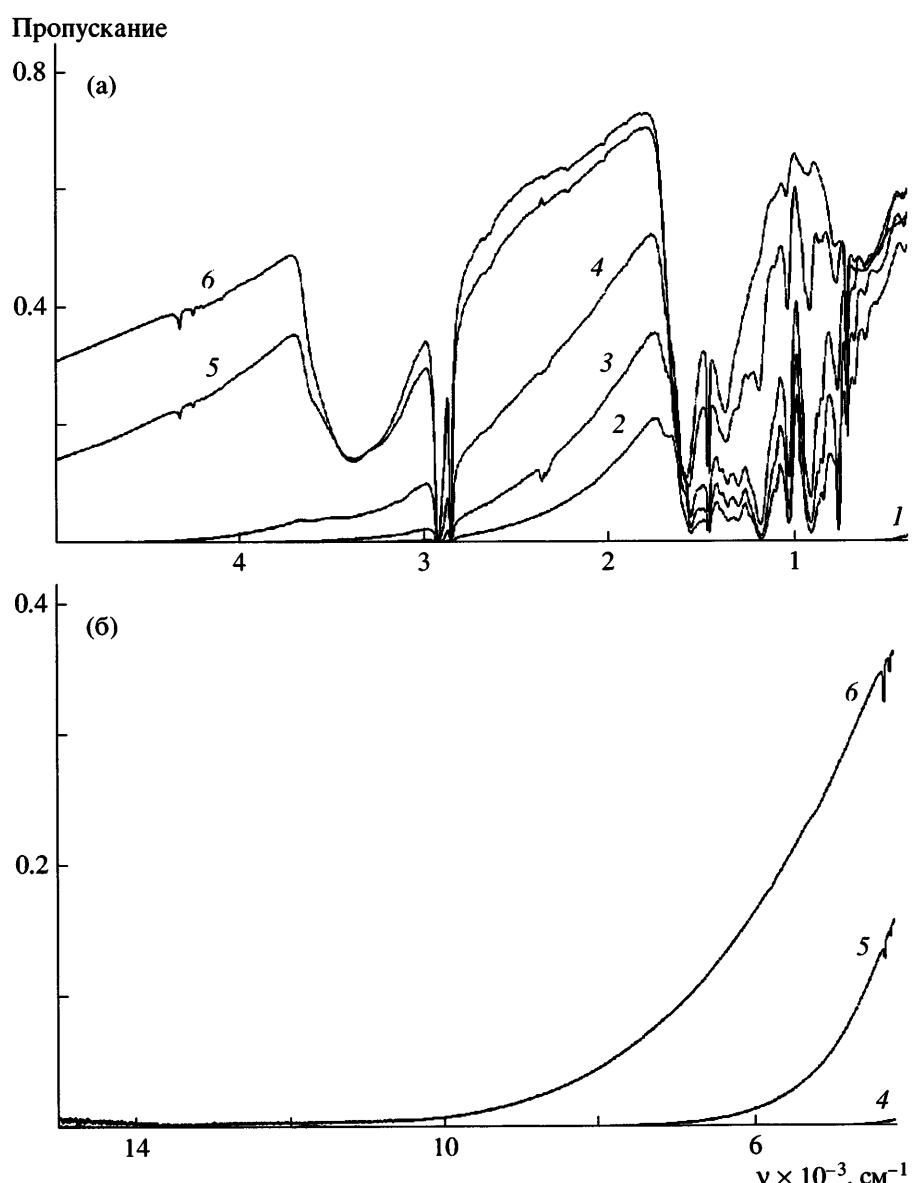


Рис. 1. Фурье спектры композитов в средней (а) и ближней ИК-области (б): 1 – исходный образец, 2–6 – образец, дедопированный в течение 10 (2), 20 (3), 120 мин (4), а также – 4 (5) и 9 суток (6).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования композитов показали, что низкочастотные края электронных полос поглощения квазичастиц попадают в ИК-область спектра (рис. 1а). В спектрах исходных образцов с высокой проводимостью наблюдали полное поглощение в интервале $650\text{--}15000\text{ см}^{-1}$ (кривая 1). По мере дедопирования полипиррола граница полного поглощения постепенно сдвигается в сторону больших частот, и в образовавшемся окне прозрачности появляются характеристические полосы поглощения полимера. При дедопировании в

течение нескольких суток край полного поглощения сдвигается в ближнюю ИК-область спектра (рис. 1б). При малых временах дедопирования сдвиг края полного поглощения в сторону больших частот не сопровождается существенными изменениями колебательной структуры спектра (рис. 1а, кривые 2–4). В этом случае проводимость образца может быть частично восстановлена редопированием в растворе HCl. Длительное дедопирование полипиррола приводит к весьма существенным изменениям в структуре полимера (рис. 1а, кривые 5, 6). В этом случае

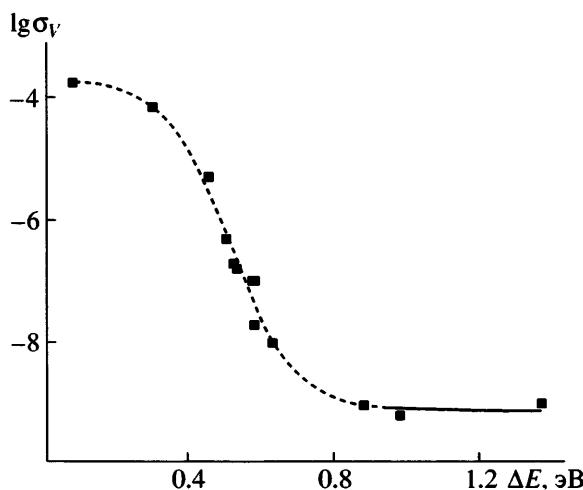


Рис. 2. Зависимость проводимости от энергии, соответствующей положению края полного поглощения.

его проводимость не может быть восстановлена редопирированием.

Зависимость проводимости от энергии, соответствующей краю полного поглощения, представлена на рис. 2. Видно, что эта зависимостьносит немонотонный характер и условно может быть разделена на три участка. На первом участке происходит небольшое уменьшение проводимости, сопровождающееся довольно значительным сдвигом границы полного поглощения от 0.08 до ~0.35 эВ, на втором участке, куда попадает большинство экспериментальных точек, она снижается на пять порядков практически линейно с изменением энергии от ~0.35 до 0.7 эВ. Наконец, на третьем участке проводимость перестает меняться, а граница полного поглощения продолжает сдвигаться в высокочастотную область спектра вплоть до ~1.4 эВ.

Полное поглощение, наблюдаемое в ИК-спектрах высокопроводящих образцов в пределах 650–15000 см⁻¹, означает появление в запрещенной зоне достаточно широкой примесной зоны, простирающейся от 0.08 до 1.4 эВ и включающей в себя в данном случае все возбужденные состояния – биполярные, поляронные и флюктуационные, образующиеся в полимере при допирировании.

Линейный характер зависимости логарифма проводимости от энергии, наблюдавшийся на втором участке, свидетельствует о том, что в этом

интервале действует активационный механизм проводимости, а граница полного поглощения в диапазоне ~10⁻⁴–10⁻⁹ См/см определяет энергию активации согласно уравнению

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{\Delta E}{kT}$$

Проводимость в этом случае обеспечивают электроны, “забрасываемые” тепловым движением из валентной зоны в пустую биполярную зону. По мере дедопирирования проводимость падает до значений порядка 10⁻⁹ См/см, биполярная зона сужается, энергия активации растет от 0.35 до 0.7 эВ.

При значениях энергии порядка 0.7 эВ проводимость перестает меняться (третий участок зависимости на рис. 2), а энергия, соответствующая длинноволновому краю полосы поглощения, продолжает расти. Достаточно хорошее совпадение энергии с положением максимума полосы поглощения полярона, указанной в работе [4], дает возможность предположить, что на этой стадии дедопирирования полярная зона оказывается ближайшей к валентной, и уже поляроны определяют проводимость полипиррола. Поскольку количество полярона не может быть велико (порядка одного радикала на цепь [8]), обусловленная ими проводимость оказывается очень малой.

Незначительное уменьшение проводимости на первом участке кривой $\ln \sigma(\Delta E)$, вероятно, связано с разрушением флюктуационных уровней, расположенных между вершиной валентной зоны и дном зоны биполярона, т.е. в интервале энергий 0.08–0.35 эВ.

Полученные результаты позволяют сделать некоторые предположения об электронном строении полипиррола в проводящем состоянии. В сильно додопированном образце биполяроны образуют достаточно широкую зону, размытую в результате возникновения флюктуационных уровней и простирающуюся от 0.08 до 1.4 эВ, а уровни энергии полярона располагаются внутри этой зоны при энергиях порядка 0.7 эВ. По мере дедопирирования сначала происходит разрушение флюктуационных уровней, и мы видим дно биполярной зоны при значениях энергии порядка 0.35 эВ. Затем по мере дедопирирования биполярная зона сужается, проводимость падает, и на определен-

ном этапе поляронные состояния оказываются ближайшими к валентной зоне и определяют остаточную проводимость.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pfluger P., Krounbi M., Street G.B. // J. Chem. Phys.* 1983. V. 78. № 6. P. 3212.
2. *Street G.B., Clarke T.C., Krounbi M., Kanazawa K., Lee W., Pfluger P., Scott J.C., Weiser G. // Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1982. V. 83. № 1–4. P. 1285.
3. *Cabala R., Skarda J., Potij-Kamloth K. // Phys. Chem. Chem. Phys.* 2000. V. 2. № 14. P. 3283.
4. *Bredas J.L., Scott K., Yakushi G.C., Street G.B. // Phys. Rev. B.* 1984. V. 30. № 2. P. 1023.
5. *Розова Е.Ю., Полоцкая Г.А., Козлов А.Г., Ельяшевич Г.К., Блега М., Кудела В. // Высокомолек. соед. А.* 1998. Т. 40. № 6. С. 914.
6. *Ельяшевич Г.К., Козлов А.Г., Розова Е.Ю. // Высокомолек. соед. А.* 1998. Т. 40. № 6. С. 956.
7. *Смирнов М.А., Боброва Н.В., Pientka Z., Ельяшевич Г.К. // Высокомолек. соед. Б.* 2005. Т. 47. № 7. С. 1231.
8. *Conjugated Conducting Polymers.* Berlin: Springer, 1992.

Correlation between IR Spectra and Electric Conductivity of Polyethylene-Polypyrrole Composite Materials

O. A. Andreeva^a, L. A. Burkova^b, M. A. Smirnov^a, and G. K. El'yashevich^a

^a Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

^b State University of Technology and Design,
ul. Bol'shaya Morskaya 18, St. Petersburg, 191186 Russia
e-mail: andreev@OA11267.spb.edu

Abstract—Conductive composite systems prepared via polymerization of pyrrole on PE porous films were studied by FTIR spectroscopy. The conductivity of samples was varied by dedoping of polypyrrole. The low-frequency edges of electronic absorption bands of quasi-particles responsible for the conductivity in polypyrrole appear in the IR spectral region. The total absorption is observed in the region of 650–15000 cm⁻¹ for the samples with a conductivity of 1–10 S/cm. A correlation was revealed between the position of the total absorption edge and the conductivity: the total absorption edge shifts to higher frequencies with a decrease in conductivity. On the basis of the data obtained, a model of the electronic structure of conductive polypyrrole is proposed.