

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 10

1980

УДК 541.64:539.2:537.311.33

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ МОДЕЛИ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТИЛА

Магрупов М. А., Абдурахманов У.

Определены объемные доли, характер изменения линейных размеров и распределения хорошо электропроводящих областей полисопряжения в полупроводниках на основе ПАН в зависимости от температуры получения образца. На основе этих данных и анализа формы линии ЭПР показано, что полупроводники на основе ПАН, полученные при различных условиях, не могут быть описаны одним типом гетерогенной модели. Предложены конкретные модели, с помощью которых могут быть описаны термолизованные при различных температурах образцы ПАН.

Полупроводники на основе ПАН могут рассматриваться как гетерогенные системы, состоящие из хорошо электропроводящих областей полисопряжения и барьерных прослоек между ними [1–4]. Однако имеющиеся данные недостаточны для построения конкретной модели их структуры и противоречивы. Например, термолизованные до 550° образцы ПАН представляют собой статистическую смесь высокопроводящей и практически непроводящей фаз [4]. С другой стороны, на основе анализа данных работ [1, 2, 5, 6] можно заключить, что низкотемпературные полупроводники ПАН, каковыми являются образцы, исследованные в работе [4], могут рассматриваться как матричные гетерогенные системы, в которых области полисопряжения играют роль хорошо электропроводящего включения, а нециклизованная часть ПАН образует плохо проводящую связанный матрицу.

Для выяснения конкретной модели гетерогенной системы на основе ПАН прежде всего необходимо определить объемные доли, размеры и характер распределения составляющих ее компонентов, что и является целью настоящей работы.

Использованный в работе ПАН синтезировали окислительно-восстановительным инициированием ($M=170\ 000$). Образцы подвергали последовательной термообработке в интервале 200–1100° с удалением летучих продуктов, выдерживая при каждой температуре 1 час. Спектры ЭПР снимали в атмосфере воздуха на радиоспектрометрах типа РЭ-1301 фирмы «Вариан» модели Е-4. Концентрацию парамагнитных центров вычисляли путем сравнения интенсивности линии поглощения исследуемого вещества и эталонного образца – дифенилпикрилгидразила. Анализ формы линии проводили по описанной в работе [7] методике путем сравнения экспериментальных и теоретических спектров. Теоретические спектры рассчитывали по формуле

$${}^gY'(H) = y_{m'} \left(\frac{H-H_0}{1/2\Delta H_{pp}} \right) \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left[\left(\frac{H-H_0}{1/2\Delta H_{pp}} \right) - 1 \right] \right\}, \quad (1)$$

соответствующей нормированной производной линии гауссовой формы, и по формуле

$${}^L Y'(H) = \frac{16y_{m'} \left(\frac{H-H_0}{1/2\Delta H_{pp}} \right)}{\left[3 + \left(\frac{H-H_0}{1/2\Delta H_{pp}} \right)^2 \right]^2}, \quad (2)$$

соответствующей нормированной производной линии лоренцовой формы, где y_m' — полувысота производной, ΔH_{pp} — ширина линии (от пика до пика). Формулы (1) и (2) выведены в работе [7] при условии, что ширина линии первой производной лоренцевой и гауссовой форм имеет одну и ту же величину. Плотность образцов определяли по бензолу пикнометрическим методом. Электрические параметры, соответствующие монолитному состоянию порошка, определяли по методике работы [8].

Для определения концентрации компонентов гетерогенных систем на основе ПАН целесообразно использовать изменение факторов экстенсивности с температурой термообработки. Наиболее удобным и простым с точки зрения измерения фактором экстенсивности для гетерогенных си-

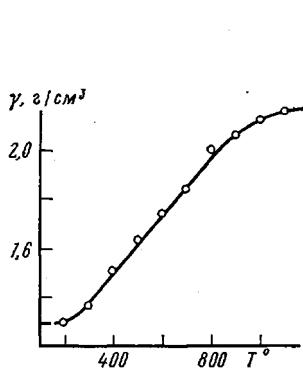


Рис. 1. Зависимость γ от температуры термообработки

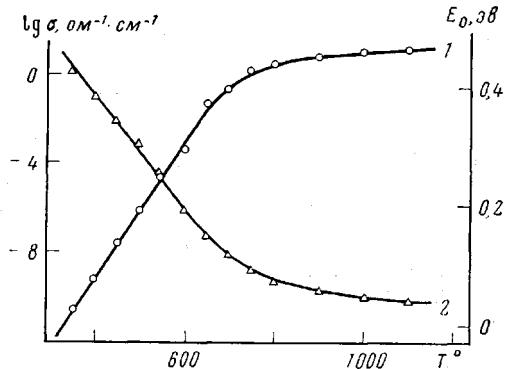


Рис. 2. Зависимости электропроводности (1) и энергии активации (2) от температуры термообработки

стем является плотность. Как видно из рис. 1, с повышением температуры термообработки плотность полупроводников на основе ПАН растет. Этот факт дает основание предположить, что области полисопряжения являются более плотными образованиями, а прослойки между ними более рыхлыми. Нетрудно представить, что плотность γ гетерогенной системы определяется выражением

$$\gamma = \sum_i V_i \gamma_i, \quad (3)$$

где V_i — объемная доля, γ_i — плотность i -той фазы.

В случае двухкомпонентной системы, каковыми в первом приближении можно представить полупроводники на основе ПАН, уравнение (3) имеет вид

$$\gamma = V_1 \gamma_1 + (1 - V_1) \gamma_2, \quad (4)$$

где γ_1 — плотность областей полисопряжения, т. е. хорошо проводящего компонента, γ_2 — плотность плохо проводящего компонента в полупроводниках на основе ПАН и V_1 — объемная доля областей полисопряжения. Очевидно, что $1 - V_1$ есть объемная доля плохо проводящего компонента. Решив уравнение (4) относительно V_1 , получаем

$$V_1 = \frac{\gamma - \gamma_2}{\gamma_1 - \gamma_2} \quad (5)$$

При расчете V_1 по формуле (5) за величину γ_1 принимали значение плотности образца, полученного при температуре термообработки 1100° , так как этот образец в основном состоит из пространственно-развитых областей полисопряжения, а за величину γ_2 принимали значение плотности образца, полученного при температуре термообработки 200° , так как в этом образце доля областей полисопряжения незначительна. Рас-

считанные величины объемной доли областей полисопряжения в зависимости от температуры термообработки приведены в таблице. Там же приведены средний объем $\bar{V} = V_1/N$, где N — число парамагнитных центров в 1 см³, и средний линейный размер $L = \sqrt[3]{\bar{V}} = \sqrt[3]{V_1/N}$ области полисопряжения, соответствующей одному парамагнитному центру. Следует отметить, что L является средней эффективной величиной и показывает характер изменения длины сопряженных участков с температурой термообработки.

Зависимость числа парамагнитных центров N , объемной доли V_1 , среднего объема \bar{V} , среднего линейного размера L областей полисопряжения и среднего расстояния S между ними от температуры термообработки образца

T°	N, спин/см ³	V ₁	\bar{V} (Å) ³	L, Å	S, Å
300	$9,5 \cdot 10^{17}$	0,07	$7,7 \cdot 10^4$	42,5	60,8
350	$3,3 \cdot 10^{18}$	0,16	$5,0 \cdot 10^4$	36,9	30,7
400	$1,1 \cdot 10^{19}$	0,24	$2,3 \cdot 10^4$	28,4	17,0
450	$2,6 \cdot 10^{19}$	0,30	$1,2 \cdot 10^4$	22,8	11,1
500	$6,7 \cdot 10^{19}$	0,38	$5,7 \cdot 10^3$	17,9	6,7
550	$1,1 \cdot 10^{20}$	0,44	$4,0 \cdot 10^3$	15,9	4,9
600	$1,5 \cdot 10^{20}$	0,51	$3,3 \cdot 10^3$	14,9	3,8 *
650	$1,7 \cdot 10^{20}$	0,58	$3,3 \cdot 10^3$	15,0	3,0 *
700	$1,3 \cdot 10^{20}$	0,62	$5,4 \cdot 10^3$	17,5	2,9 *
750	$5,1 \cdot 10^{19}$	0,72	$1,4 \cdot 10^4$	24,2	—
800	$1,4 \cdot 10^{18}$	0,81	$5,8 \cdot 10^5$	83,4	—
850	$5,2 \cdot 10^{17}$	0,85	$1,6 \cdot 10^6$	117,7	—
900	$2,1 \cdot 10^{17}$	0,88	$4,1 \cdot 10^6$	161,5	—
1000	$1,5 \cdot 10^{17}$	0,95	$6,3 \cdot 10^6$	185,7	—

* Величины не имеют реального физического смысла.

Предполагая, что области полисопряжения равномерно распределены по всему объему образца, можно представить среднее эффективное расстояние S между их «поверхностями» формулой

$$S = \frac{1 - \sqrt[3]{V_1}}{\sqrt[3]{N}} = \frac{1 - L \sqrt[3]{N}}{\sqrt[3]{N}} \quad (6)$$

Из таблицы видно, что с повышением температуры термообработки объемная доля областей полисопряжения, как следовало ожидать, постепенно увеличивается и с 600° составляет больше 50% объема образца, при этом, естественно, эффективное расстояние между ними сокращается. Интересную информацию относительно характера изменения длины сопряженных участков с температурой термообработки дает зависимость величины L от температуры термообработки образца, которая до 600° постепенно уменьшается.

На первый взгляд, такой характер изменения L с температурой термообработки противоречит результатам, полученным при исследовании спектров поглощения ПАН при различных стадиях его термообработки [2]. Согласно этим данным, при повышении температуры происходит процесс сшивания участков непрерывного сопряжения, что проявляется в возрастании поглощения на длинноволновом спаде, т. е. в росте областей полисопряжения [2, 3]. Однако это кажущееся противоречие сразу же снимается, если исходить из механизма образования полисопряженных систем при термолизе ПАН, в которых имеет место распределение по величинам блоков сопряжения [5].

Следовательно, после начальной стадии термолиза ПАН с дальнейшим повышением температуры термообработки скорость образования областей

полисопряжения превышает скорость их объединения, что приведет к увеличению числа парамагнитных центров и уменьшению средней длины блоков полисопряжения, соответствующей одному парамагнитному центру (таблица). На этой стадии образец обогащается областями полисопряжения преимущественно за счет увеличения их количества. С температурой 600° происходит как рост в размере самих областей полисопряжения, так и их объединение, что приводит к уменьшению числа парамагнитных центров и усилению взаимодействия между областями делокализации л-электронов.

Правильность такого заключения можно проверить анализом формы линии ЭПР, так как при отсутствии в системе обменного взаимодействия между изолированными областями делокализации неспаренного электрона линия имеет гауссову форму, при наличии слабого обменного взаимодействия — смешанную форму, при сильном обмене линия приобретает только лоренцову форму [9]. Сравнение теоретических и экспериментальных спектров ЭПР показывает, что линии ЭПР образцов, полученных при $T \leq 300^\circ$, $300 < T < 650^\circ$ и $T \geq 650^\circ$, имеют гауссову, смешанную и лоренцову форму соответственно. На основе этих данных с учетом изменения объемной доли областей полисопряжения с температурой термообработки можно заключить, что полупроводники на основе ПАН с точки зрения конкретной модели их структуры можно разделить на три группы.

В первую группу входят полупроводники ПАН-1, полученные до $\sim 600^\circ$, в которых области полисопряжения от совершенно изолированных ($T \leq 300^\circ$) состояний постепенно переходят с повышением температуры термообработки в состояние, когда между ними возникает слабое обменное взаимодействие, но не образуют связную сплошную фазу. Объемная концентрация областей полисопряжения к концу температурного интервала составляет порядка 50 %. Эти образцы достаточно высокоомные. Величина энергии активации проводимости достаточно высока (рис. 2). С точки зрения модели образцы этой группы в первом приближении можно представить как двухкомпонентную матричную систему, в которой области полисопряжения или их небольшие кластеры играют роль хорошо электропроводящего включения. Нециклизованная часть ПАН, т. е. плохо электропроводящий компонент, образует связную матрицу. Расстояние между областями полисопряжения, т. е. толщина плохо проводящего компонента, имеет реальный физический смысл и является потенциальным барьером для носителей тока.

В вторую группу входят образцы ПАН-2, полученные в области температур, где наблюдаются экстремальные точки в зависимости количества парамагнитных центров от температуры термообработки. Этой области температур соответствует интервал $600 - 700^\circ$. Образцы, полученные в этом интервале температур, можно представить как статистическую смесь хорошо и плохо проводящих компонентов, причем как первый, так и второй связанные, так как концентрации их мало различаются между собой (таблица). Подтверждением такого заключения является низкое значение энергии активации проводимости ($\sim 0,1$ эв) при относительно высоком значении удельного сопротивления (рис. 2). Величины S для этих образцов не имеют реального физического смысла. Они характеризуют средние эффективные расстояния между областями полисопряжения при равномерном распределении последних в плохо проводящей матрице.

В третью группу входят полупроводники ПАН-3, полученные при $T > 700^\circ$, в которых области полисопряжения сильно взаимодействуют между собой и занимают подавляющую часть объема вещества, образуя сплошную фазу. Образцы этой группы можно рассмотреть как матричные системы, в которых роль матрицы играют пространственно-развитые области полисопряжения со случайно распределенными высокоомными включениями, доля которых с повышением температуры термообработки уменьшается. Высокоомными включениями могут служить места наруше-

ния компланарности полисопряженных связей, диэлектрические примеси, дефекты и поры, образующиеся при термолизе ПАН. Величину S для этих образцов не имеет смысла рассчитывать. В этом случае целесообразно поставить вопрос о расстоянии между высокоомными включениями. Если предположить, что число их имеет одинаковый порядок с количеством парамагнитных центров, то расстояние между высокоомными включениями имеет порядок величины L .

Следует отметить, что температура перехода полупроводников на основе ПАН из одной группы в другую зависит от структуры исходного полимера и условий его термообработки. Например, минеральные наполнители снижают температуру перехода на 100–150° [10].

Если описанные выше модели структуры полупроводников на основе ПАН являются правильными, то эффект влияния давления на параметры электропроводности должен уменьшаться с повышением температуры термообработки образца, так как области полисопряжения, как выше отмечено, являются более плотными образованиями по сравнению с пролойками между ними. Специально проведенные опыты по исследованию зависимости электропроводности полупроводников на основе ПАН от давления подтверждают это высказывание [8].

Ташкентский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
23 VII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Э. Давыдов, Докторская диссертация, Москва, ИНХС им. А. В. Топчиева АН СССР, 1966.
2. Б. Э. Давыдов, В сб. Органические полупроводники, под ред. В. А. Каргина, «Наука», 1968.
3. Л. И. Богуславский, А. В. Ванников, Органические полупроводники и биополимеры, «Наука», 1968.
4. J. L. Jacquetin, A. Ardalane, G. Bordure, J. Non-Cryst. Solids, 28, 249, 1978.
5. А. А. Берлин, М. А. Гайдерих, Б. Э. Давыдов, В. А. Каргин, Г. П. Карпачева, Б. А. Кренцель, Г. В. Хутарева, Химия полисопряженных систем, «Химия», 1972.
6. Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., А21, 963, 1979.
7. И. Пул, Техника ЭПР-спектроскопии, «Мир», 1970.
8. М. А. Магрупов, У. Абдурахманов, Высокомолек. соед., Б21, 731, 1979.
9. Н. А. Бах, А. В. Ванников, А. Д. Гришина, Электропроводность и парамагнетизм полимерных полупроводников, «Наука», 1971.
10. М. А. Магрупов, У. Абдурахманов, Докл. АН УзССР, 1978, № 8, 34.

SOME ASPECTS OF A STRUCTURE MODEL OF POLYMER SEMICONDUCTORS BASED ON POLYACRYLONITRILE

Magrupov M. A., Abdurakhmanov U.

Summary

For the semiconductors produced on the basis of PAN the volume fractions, the character of variations of linear dimensions and the distributions of good electroconducting domains of polyconjugation have been determined depending on the temperature of specimen formation. These data and an analysis of shape of ESR curves demonstrated that under various conditions the semiconductors based on PAN can not be described by one and the same type of a heterogeneous model. Then concrete models were proposed by means of which the PAN specimens produced at various temperatures can be described.
