

УДК 541.64 : 543.422.27

**ВЛИЯНИЕ ГАЗОВ НА СПЕКТРЫ ЭПР И ТЕРМОВОЗБУЖДЕННЫЙ
ПАРАМАГНЕТИЗМ ПОЛУПРОВОДНИКОВ НА ОСНОВЕ
ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА**

Магрупов М. А., Юнусов А. Х., Гафуров Х. М.

Исследованы спектры ЭПР продуктов термообработки системы полиакрилонитрил – антрацен. Обнаружен термовоизбужденный парамагнетизм в этих образцах с энергией активации в пределах 0,12–0,03 эв в зависимости от температуры термообработки. Изучено влияние различных газов на спектры ЭПР исследованных образцов. Установлено, что зависимость интенсивности линий ЭПР от времени при поглощении газов имеет экспоненциальный характер, а показатель экспоненты определяется коэффициентом диффузии поглощаемых газов. По температурной зависимости интенсивности линий ЭПР определена энергия активации десорбции слабо- и сильносвязанных газов.

Для ряда соединений с системой сопряжения, полученных пиролизом органических веществ, обнаружен устойчивый парамагнетизм, характеризующийся синглетным сигналом ЭПР с *g*-фактором свободного электрона, ширина которого зависит от температуры термообработки образца. Концентрация парамагнитных центров увеличивается с ростом степени сопряжения и для разных молекулярных структур достигает 10^{17} – 10^{20} спин/г [1–3]. Существенно, что интенсивность и форма линий ЭПР в большинстве случаев сохраняются и при растворении вещества. С понижением температуры интенсивность линии ЭПР увеличивается в соответствии с законом Кюри. В ряде работ обнаружен парамагнетизм, не подчиняющийся этому закону, который был назван термовоизбужденным парамагнетизмом [4, 5]. Однако на изменение интенсивности линии ЭПР при нагревании образца может оказывать действие выделение абсорбированных газов из пор образца, что влияет на концентрацию парамагнитных центров [6, 7]. Поэтому исследование влияния различных газов на парамагнитные центры представляет собой актуальную задачу.

В настоящей работе сообщаются результаты исследования парамагнитных центров, образующихся в продуктах пиролиза системы полиакрилонитрил – антрацен (**ПАНА**), и влияния температуры измерения и различных газов на их спектры ЭПР.

Образцы готовили по методике [8]. Предварительную термообработку образцов проводили при 200° в течение 10 час в вакуумированных ампулах. После этого добавляли антрацен (50 вес.%) и нагревали при 300 , 400 и 500° , выдерживая при каждой температуре по 3 час. После каждого этапа вскрывали ампулы, брали пробу и после вакуумирования подвергали дальнейшей термообработке. Отобранные пробы высушивали при 220° в вакууме ($\sim 0,1$ Па) до постоянного веса. Спектры ЭПР были сняты на промышленном радиоспектрометре типа РЭ-1301. Для измерений температурной зависимости спектра образцы нагревали непосредственно в резонаторе потоком нагретого воздуха по обычной методике. Вакуумирование образца и напуск соответствующих газов проводили без изменения положения образца в резонаторе.

Все исследованные образцы давали синглетные линии ЭПР поглощения со значением g -фактора 2,00. Линии ЭПР образцов, термообработанных при температурах до 400°, имеют форму промежуточную между лоренцовой и гауссовой, выше 400° — близкую к лоренцовой. Концентрация парамагнитных центров и ширина линии ЭПР образцов, наблюдавшихся при комнатной температуре, приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, в образцах, содержащих антрацен, ширина линии меньше, а концентрация парамагнитных центров больше по сравнению с ПАН без антрацена (температура термообработки всех образцов одинаковая). Этот факт дает основание предположить, что антрацен вызывает появление дополнительных парамагнитных центров.

Вакуумирование образца приводит к изменению формы линий ЭПР и увеличению ее интенсивности. Линия становится симметричной. На рис. 1

Таблица 1
Концентрация парамагнитных центров и ширина линии ЭПР термообработанных ПАН и ПАНА

Образец	Температура термообработки, °С	Ширина линии, э	Концентрация парамагнитных центров [ПМЦ] · 10 ⁻¹⁹ , спин/г
ПАН	300	21,6	4,6
	400	11,7	7,8
	500	5,8	12,0
ПАНА	300	18,0	7,5
	400	8,6	9,9
	500	3,8	15,0

приведены кривые зависимости интенсивности линии ЭПР от температуры образца ПАНА-(300)*. После тщательного вакуумирования образец начали нагревать с непрерывной откачкой. Ордината точки А соответствует интенсивности линии ЭПР после вакуумирования при комнатной температуре. Повышение температуры измерения образца в среднем со скоростью 1,5 град/мин приводит к небольшому возрастанию интенсивности линий ЭПР. Экспериментальные точки в интервале температур 20—190° ложатся на линию АВ, а в интервале 190—240° на прямую ВС. Следует отметить, что запись спектра ЭПР при каждой температуре проводилась после установления соответствующей температуры и давления $\sim 10^{-3}$ Па. Таким образом, полученные спектры соответствуют квазиравновесному состоянию между газом и веществом. После прекращения нагревания изменение интенсивности линии ЭПР с уменьшением температуры образца происходит по прямой CD. Если выключить нагрев до достижения температуры 240°, то возврат происходит по линии, лежащей ниже CD. При повторных нагревах до 240° и охаждений до комнатной температуры ордината точки D на рис. 1 постепенно возрастает. После пяти циклов измерений для зависимости $I - 1/T$ получаем кривую I, почти параллельную оси абсцисс.

При выдерживании образца на воздухе в течение нескольких дней интенсивность линии ЭПР постепенно уменьшается и становится равной первоначальному значению. Если подвергнуть образец снова вакуумированию с одновременным нагреванием, то интенсивность линии ЭПР вновь изменяется по кривым рис. 1. Таким образом, из данных кривых рис. 1 следует, что интенсивность линий ЭПР ПАНА при поглощении газов образцом уменьшается, а при удалении газов возрастает. Излом в точке В на рис. 1 указывает на наличие двух типов поглощенных газов. При тем-

* Цифра указывает температуру термообработки образца.

пературах до 190° десорбируются слабосвязанные, а при температурах выше 190° сильносвязанные молекулы.

Отклонение от закона Кюри в зависимости $I=1/T$ тщательно обезгаженного образца ПАНА-(300) (рис. 1, кривая 1) можно объяснить наличием в исследованном образце термовозбужденного парамагнетизма. Изменение интенсивности линии ЭПР с температурой на участке ABC для образцов, выдержаных на воздухе, можно выразить следующей формулой:

$$I = CT^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (1)$$

где C – постоянная, зависящая от концентрации и магнитного момента парамагнитных центров, E – энергия активации. В данном случае E состоит из двух частей, $E=E_1+E_2$ (E_1 – энергия активации, обусловленная десорбицией газов, E_2 – энергия активации термовозбужденного парамагнетизма). Значение E_2 определяли из зависимости $I=1/T$ после тщательного обезгаживания образца (кривая 1) при температуре 240°. Вычитая из энергии активации кривых типа AB и BC величину E_2 , находили энергию активации десорбции слабо- и сильносвязанных молекул газов соответственно.

Ниже приведены вычисленные из экспериментальных кривых энергии активации десорбции газов (E_1) и термовозбужденного парамагнетизма (E_2) для ПАНА, предварительно выдержанного на воздухе, а также значения температуры T_n , при которой происходит скачкообразное изменение энергии активации десорбции.

Температура термообработки, °С	300	400	500
E_1 (эв) при			
$T < T_n$	0,6	0,03	0,03
$T > T_n$	0,29	0,13	0,12
T_n^0	190	160	164
E_2 , эв	0,12	0,06	0,03

Видно, что энергии активации десорбции газов и термовозбужденного парамагнетизма уменьшаются с повышением температуры термообработки образца.

Согласно закону Кюри, намагниченность вещества уменьшается обратно пропорционально температуре. Если предположить, что в исследованных образцах магнитный момент парамагнитных центров не зависит от температуры, то отклонение от закона Кюри тщательно обезгаженного образца на рис. 1, кривая 1, можно объяснить изменением концентрации парамагнитных центров с температурой.

Следует отметить, что в термообработанных при тех же условиях ПАН и антрацене термовозбужденный парамагнетизм не наблюдается. Это находится в соответствии с данными работы [3].

Для более детального изучения процесса взаимодействия ПМЦ с молекулами газа исследовали изменение интенсивности линии ЭПР со временем в атмосфере различных газов. После впуска в объем, где находится тщательно обезгаженный образец, соответствующего газа происходит постепенное уменьшение интенсивности линии ЭПР, ширина ее остается без изменения, а форма становится асимметричной. На рис. 2 приведена кривая зависимости от времени интенсивности линии ЭПР образца ПАНА-(300), находящегося под давлением кислорода $4,3 \cdot 10^4$ Па. Аналогичные зависимости интенсивность линии ЭПР от времени получили для аргона, природного газа газлинского месторождения и паров воды. Все временные зависимости можно описать выражением

$$I = I_{\infty} + (I_0 - I_{\infty}) e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (2)$$

где I_n – значение интенсивности линии ЭПР после достижения насыщения образца газом, I_0 – интенсивность линии ЭПР тщательно обезгаженного образца, τ – время релаксации. В табл. 2 приведены значения τ , вычисленные из экспериментальных кривых $I(t)$ для ПАНА и ПАН, термообработанных при различных температурах, подвергнутых воздействию различных газов под давлением $4,3 \cdot 10^4$ Па. Во втором столбце приведены

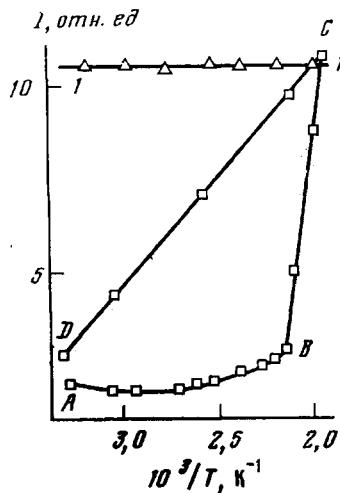


Рис. 1

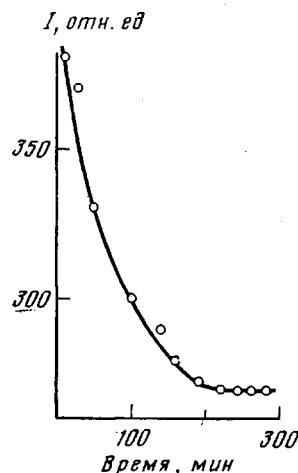


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость интенсивности линии ЭПР ПАНА-(300) от температуры в вакууме. ABC – начальный нагрев, CD – охлаждение, 1 – пятый нагрев

Рис. 2. Зависимость интенсивности линии ЭПР ПАНА-(300) под давлением кислорода $4,3 \cdot 10^4$ Па от времени

вычисленные нами значения коэффициента диффузии D (m^2/c) исходя из молекулярно-кинетической теории газов [9].

Как видно из данных табл. 2, наблюдается отчетливая корреляция между временем релаксации τ и коэффициентом диффузии газов.

Это позволяет предположить, что скорость изменения интенсивности линии ЭПР под действием различных газов определяется диффузией молекул газа в поры вещества. Значение интенсивности I_n линии ЭПР образца, насыщенного данным газом, также зависит от природы абсорбированного газа. В табл. 3 приведены значения $K=I_0/I_n$, показывающие степень уменьшения интенсивности линии ЭПР при насыщении газом относительно тщательно обезгаженного образца.

Таблица 2

Время релаксации τ поглощения газов ПАН и ПАНА, термообработанных при 300, 400 и 500°
(Давление газа $4,3 \cdot 10^4$ Па)

Газ	$D \cdot 10^5, m^2/c$	$\tau^*(C)$ при		
		300°	400°	500°
H_2O	5,1	12,8/10,0	2,2/2,4	1,9/1,6
O_2	3,6	15,3/9,1	2,3/3,0	2,1/2,0
Ar	3,3	30,0/18,9	6,3/4,3	3,7/3,3
Природный газ	–	58,5/32,0	17,1/6,6	4,4/4,2

* В числителе для ПАН, в знаменателе для ПАНА.

Таблица 3

Степень уменьшения интенсивности линии ЭПР K при насыщении газом термообработанных образцов ПАН и ПАНА
(Давление газа $4,3 \cdot 10^4$ Па)

Газ	Значение K^* при		
	300°	400°	500°
H_2O	1,37/1,29	1,40/1,20	1,05/1,25
O_2	1,41/1,40	1,35/1,08	1,20/1,16
Аргон	1,53/1,45	1,36/1,16	1,34/1,14
Природный газ	1,63/1,48	1,45/1,40	1,40/1,16

* В числителе для ПАН, в знаменателе для ПАНА.

Как видно из данных табл. 3, коэффициент K увеличивается с возрастанием размера частиц абсорбента, за исключением ПАНА, термообработанного при 500°. Изменение K не коррелирует ни с электрическими, ни с магнитными свойствами газов. Поэтому трудно дать какие-либо объяснения данному факту.

Следует отметить, что изменения интенсивности линии ЭПР связанные с абсорбцией и десорбцией газов, полностью обратимы. Эти данные позволяют предполагать, что неспаренный электрон в исследованных системах частично локализован.

Ташкентский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
20 XI 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Высокомолек. соед., A13, 2429, 1971.
2. Л. С. Любченко, В. П. Стригунский, Е. С. Черепанова, В сб. Органические полупроводники, Ин-т физики АН УССР, 1976, 115.
3. H. Seiichi, Sh. Tatsuo, Japan. J. Appl. Phys., 9, 958, 1970.
4. А. А. Берлин, Г. А. Виноградова, В. М. Кобрянский, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 1192.
5. В. В. Колесникова, Э. Р. Клинишпонт, О. В. Колников, В. К. Милинчук, Высокомолек. соед., A19, 1468, 1977.
6. Органические полупроводники, под ред. В. А. Каргина, «Наука», 1968.
7. Н. А. Бах, А. В. Ванников, А. Д. Гришина, Электропроводность и парамагнетизм полимерных полупроводников, «Наука», 1971.
8. М. А. Магрупов, И. Гафуров, А. Х. Юнусов, М. К. Ахрапов, Высокомолек. соед., B15, 55, 1973.
9. А. К. Кикоин, И. К. Кикоин, Молекулярная физика, «Наука», 1976, стр. 150.

INFLUENCE OF GASES ON ESR SPECTRA AND ON THERMOINITIATED PARAMAGNETISM OF POLYACRYLONITRILE SEMICONDUCTORS

Magrupov M. A., Yunusov A. Kh., Gafurov Kh. M.

Summary

The ESR spectra of products of thermal treatment of the system polyacrylonitrile/antracene have been studied. The thermoinitiated paramagnetism with the activation energy ranged from 0.12 to 0.03 ev depending on the temperature of the treatment was revealed. The influence of various gases on ESR spectra of samples under investigation was studied. The exponential type of the dependence of the intensity of bands of ESR spectra on time was established with an exponent determined by the coefficient of diffusion of absorbed gases. The activation energy of the desorption of weakly and strongly absorbed gases was determined from the dependence of the intensity of the bands of ESR spectra on temperature.