

4. Милинчук В. К., Клинишонг Э. Р., Пшежецкий С. Я. Макрорадикалы. М.: Химия, 1980, с. 43.
 5. Лебедев Я. С., Цветков Ю. Д., Воеводский В. В. Оптика и спектроскопия, 1960, т. 8, № 6, с. 811.
 6. Джанзен Э. Г. Успехи химии, 1974, т. 43, № 12, с. 22.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
1.XI.1982

УДК 541.64:537.22

О СУЩЕСТВОВАНИИ ПЕРЕХОДА ТИПА ДИЭЛЕКТРИК — ПОЛУПРОВОДНИК В ПОЛИУРЕТАНЕ

Волкова А. В., Домкин В. С., Страхов В. В.

Известны экспериментальные факты, свидетельствующие о существовании электронного вклада в электропроводность полиуретанов (ПУ) [1]. Поэтому представляет интерес выяснить, изменяется ли концентрация электронов в зоне проводимости и локализованных по состояниям, а также обсудить возможность существования перехода типа диэлектрик — полупроводник за счет изменения этой концентрации при нагревании ПУ, что и составило цель настоящей работы.

В случае изменения в какой-либо температурной области концентрации электронов в запрещенной зоне и локализованных по состояниям в ней следует ожидать изменения электропроводности, ее энергии активации и максимумов поглощения света в УФ-диапазоне. Кроме того, в такой области температур возникнет дополнительное рассеяние энергии механических волн при соответствующих частотах [2]. Для обнаружения этих явлений проводили температурные измерения удельного объемного сопротивления ρ_V коэффициента поглощения механических волн α и спектров поглощения света в УФ-диапазоне.

Измерения ρ_V осуществляли на приборе TR-10. УФ-спектры поглощения записывали на приборе фирмы «Gillford Instrument». Коэффициент поглощения механических волн в ультразвуковом диапазоне частот измеряли импульсно-фазовым методом на частоте 0,66 МГц.

Объектами исследования служили ПУ различного химического строения, полученные из полиэтиленгликольадипината и 4,4'-дифенилметандиизоцианата (I), полибутиленгликольадипината и 4,4'-дифенилметандиизоцианата (II), полибутиленгликольадипината и изомеров толуилендиизоцианата в соотношении 20:80 (III), полипропиленбутиленгликольадипината и 4,4'-дифенилметандиизоцианата (IV).

В некоторых случаях исследовали образцы, подвергавшиеся циклической температурной обработке в области 20—102°. Скорость нагревания образца ~2 град в мин, охлаждение естественное в термошкафу. Число циклов термообработки 43.

Физические характеристики полиуретана

Образец ПУ	Температура перехода (°C), определенная по значению			Энергия активации (эВ), определенная по величине		Ширина запрещенной зоны, эВ	
	C	α	ρ_V	α	ρ_V	пленка	раствор
I	36	36	36	0,94	3,2	—	3,64
II	37*	—	45	—	1,5	3,2	3,45
	50						
III	52	47	40 *	—	2,1	2,0	3,37
			55		4,3		
IV	58	53	49	0,64	1,8	3,5	3,65

* Чертка справа означает, что температурные переходы налагаются один на другой.

Измерения ρ_v , α и скорости распространения ультразвуковых волн C выявили изменение электропроводности, энергии ее активации, дополнительное рассеяние и аномалии скорости в области $36-58^\circ$ в зависимости от объекта исследования (таблица). В таблице также приведены оцененные по УФ-спектрам значения ширины запрещенной зоны электронных спектров молекул ПУ в разбавленных растворах в ДМФ и пленок, полученных осаждением из раствора.

Энергия активации зарегистрированного по ρ_v температурного перехода только в случае образца III сопоставима с шириной запрещенной зоны электронного спектра пленок ПУ. В других образцах она меньше ширины запрещенной зоны электронного спектра пленок и растворов. Это обстоятельство указывает на то, что в случае электронной природы перехода его только для образца III можно с уверенностью связать с заброской электронов в зону проводимости, в других же образцах он обусловлен переходами электронов из одного локализованного состояния в другое.

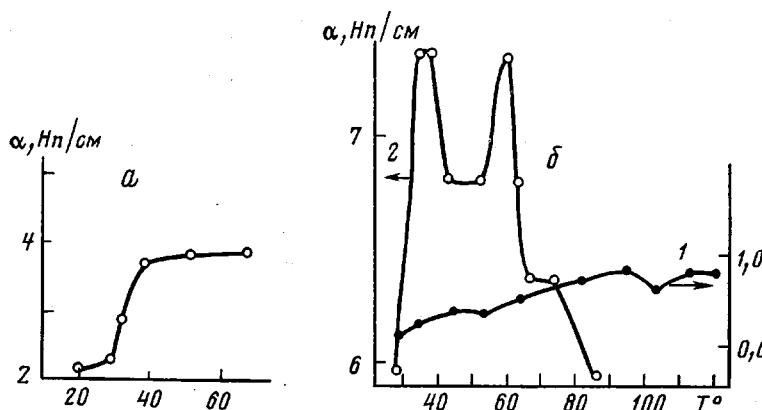


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента поглощения ультразвуковых волн в недоотверженном образце I (а) и в образце III до (1) и после циклической термообработки (2) (б)

По результатам определения объемного сопротивления, однако, нельзя установить, с чем связан переход: с электронной системой образца или с изменениями порядка в расположении атомов при плавлении полиэфирной компоненты, происходящем в рассматриваемой области температур у образцов I–III [3, 4].

Идентифицировать связь этого перехода с электронной системой образца или решеткой позволяют результаты по измерению поглощения ультразвуковых волн [2]. Изменения коэффициента поглощения, типичные для фонон-фононного взаимодействия, имеют тот же характер, как в недоотверженном образце I (рис. 1, а). В других образцах α изменяется с температурой иначе, чем в случае рассеяния энергии волн на решетке вследствие фонон-фононного взаимодействия. Это видно как из результатов, относящихся к образцу IV [5], так и из рис. 1, б. Отверждение образцов в процессе циклической термообработки приводит к появлению типичного для электронных переходов характера изменения поглощения (рис. 1, б), описанного в работе [2].

Это согласуется с ранее полученным выводом об усилении вклада электронных процессов при отверждении ПУ из экспериментальных результатов по электропроводности [1].

Температурную зависимость коэффициента поглощения, представленную на рис. 1, б для образца III, подвергнутого циклической термообработке, нельзя объяснить не только рассеянием волны на колебаниях атомов, находящихся в кристаллической фазе, но и на неоднородностях образца.

Если бы коэффициент поглощения был обусловлен неоднородностью структуры, то он должен был возрастать обратно пропорционально размеру микронеоднородности. Исследование рентгеновской дифракции под малыми углами для образца III показывает, что размер микронеоднородностей после циклической термообработки изменяется слабо (от 5,1 до 4,4 нм), а коэффициент поглощения увеличивается практически на порядок.

Кроме результатов по поглощению механических волн на возможность электронного перехода в рассматриваемых образцах указывают и данные УФ-спектроскопии пленок ПУ.

В соответствии с представлениями, развитыми в работе [6], уменьшение числа локализованных по состояниям электронов приводит к появлению оптической щели. Данные рис. 2 подтверждают уменьшение числа локализованных по состояниям электронов при температурах, принадлежащих переходной области, а следовательно, и увеличение числа электронов в зоне проводимости.

Вытекающий из анализа спектроскопических исследований вывод о наличии заброски локализованных электронов в зону проводимости подтверждается значениями энергии активации перехода, рассчитанной по результатам электрических измерений: энергия активации перехода сопоставима с шириной запрещенной зоны или намного менее ее.

Значения энергии активации перехода, определенной из электрических измерений, показывают, что в образцах II и IV, вероятнее всего, происходит заброска электронов в зону проводимости с неглубоко залегающих локализованных в запрещенной зоне уровняй, а в образце III — с глубоко залегающих уровняй и из валентной зоны в зону проводимости. Поэтому, видимо, не случайно интенсивная высокотемпературная часть определенного по ρ_v перехода в образце III расположена выше (55°) по сравнению с переходами в других образцах. Энергию активации переходов в исходном образце III трудно оценить с высокой степенью точности по температурной зависимости α . После циклической термообработки в области перехода образцы давали пики с энергией активации для низкотемпературного и высокотемпературного перехода 2,3 и 3,0 эВ соответственно. Энергия этих переходов сопоставима с шириной запрещенной зоны как взаимодействующих молекул ПУ в пленке, так и электронного спектра изолированной молекулы (высокотемпературный пик). Это обстоятельство также подтверждает связь температурного перехода в образце III с заброской электронов с глубоко залегающих уровняй и из валентной зоны в зону проводимости.

Для других образцов энергия активации перехода, оцененная по величине ρ_v , так же как и по значению α , меньше ширины запрещенной зоны. Это указывает на связь переходов в других образцах с электронами прилегающими к зоне проводимости уровняй или между отдельными локальными уровнями.

Проанализируем экспериментальные результаты, косвенно подтверждающие существование электронных переходов в ПУ.

Глубоко залегающие в запрещенной зоне уровни активируются при более высоких температурах, чем уровни, залегающие близко к зоне проводимости. Поэтому электронный переход должен быть размытым, а в случае различной плотности состояний локализованных электронов близко и

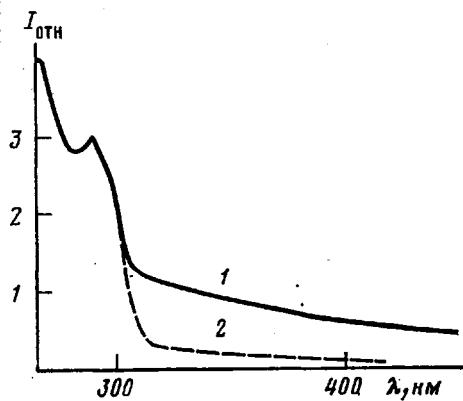


Рис. 2. Зависимость коэффициента поглощения электромагнитных волн в УФ-диапазоне в образце III при 25° (1) и после нагревания до 60° (2)

глубоко залегающих уровняй он должен расщепляться. Когда локализованных по глубоко залегающим уровням электронов больше, чем по прилегающим к зоне проводимости, интенсивность высокотемпературной части перехода должна быть выше. Эксперимент показал, что такая ситуация имеет место в образце III.

При циклической термообработке образца вероятность заселения прилегающих к зоне проводимости локализованных уровней увеличивается за счет нижележащих уровней, поэтому энергия активации электро проводности для низкотемпературной части перехода должна падать, а для высокотемпературной части — расти. Экспериментальные результаты подтверждают это. Энергия активации низкотемпературной части перехода для образца III при термоциклировании уменьшается от 2,1 до 1,7 эВ, а высокотемпературной части — увеличивается от 4,3 до 8,4 эВ.

Необратимая заброска в зону проводимости электронов из локализованных состояний в результате перехода из менее равновесного к более равновесному в термодинамическом отношении состоянию приводила к уменьшению энергии активации электро проводности образца после циклической термообработки ниже температуры перехода (от 1,6 до 0,5 эВ), тогда как выше температуры перехода энергия активации изменялась мало (от 1,4 до 1,5 эВ).

Итак, данные прямых и косвенных измерений указывают на существование электронных переходов в образцах ПУ при их аморфизации. Эти результаты можно объяснить, используя разработанные Моттом представления о зонной теории неупорядоченных систем [6]: наблюдаемые в ПУ электронные переходы могут быть связаны с превращением типа диэлектрик — аморфный полупроводник.

В заключение авторы выражают благодарность О. Г. Тараканову за участие в обсуждении работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волкова А. В., Домкин В. С., Страхов В. В., Ольховиков О. А. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 3, с. 226.
2. Новик А., Берри Б. Релаксационные явления в кристаллах. М.: Атомиздат, 1975, с. 472.
3. Привалко В. П. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 6, с. 1235.
4. Тейтельбаум Б. Я., Ягфаров М. Ш., Аношина Н. П., Палихов Н. А., Меньшова Р. Х., Апухтина Н. П., Мюллер Б. Е., Панова Н. В. Высокомолек. соед. А, т. 13, № 10, с. 2292.
5. Волкова А. В. Коллоидн. ж., 1979, т. 18, № 4, с. 768.
6. Мотт Н. Успехи физ. наук, 1979, т. 127, № 1, с. 41.

Владimirский государственный
педагогический институт
им. П. И. Лебедева-Полянского

Поступила в редакцию
8.XII.1982

УДК 541.64:547.1'128

ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИМЕТИЛМЕТИЛФЕНИЛ- И ДИМЕТИЛДИФЕНИЛСИЛОКСАНОВ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ПАРАМЕТРЫ СВОБОДНОГО ОБЪЕМА Лавыгин И. А., Скорогодов И. И., Прибылко А. М.

Комплекс физико-химических и эксплуатационных свойств олигомеров и полимеров определяется в конечном счете тремя основными факторами: молекулярным (гибкостью цепи молекулы), энергетическим (энергией межсегментального и (или) межмолекулярного взаимодействия) и структурным (плотностью упаковки молекул или величиной свободного объе-