

ЛИТЕРАТУРА

1. Аржаков С. А., Слонимский Г. Л., Штаркман Б. П., Каргин В. А. // Высокомолек. соед. 1963. Т. 5. № 12. С. 1854.
2. Шишкин Н. И. // Физика твердого тела. 1960. Т. 2. № 2. С. 358.
3. Айнбандер С. Е., Алксне К. И., Лака М. Г., Тюнина Э. Л. Свойства полимеров при высоких давлениях. М., 1973.
4. Rehage G., Breuer H. Untersuchungen über die glasige Erstarrung von Hochpolymeren unter hohen Drücken. Köln, 1967. 83 с.
5. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М., 1979. 288 с.
6. Бартенев Г. М., Кузнецова И. А. // Механика полимеров. 1974. № 3. С. 453.
7. Бартенев Г. М., Стогова Е. П. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 10. С. 2507.
8. Ребизова В. Г., Азарх М. З., Штильман М. И., Стогова Е. П. // Каучук и резина. 1977. № 6. С. 22.
9. Стогова Е. П. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1987. 23 с.
10. Штильман М. И., Стогова Е. П. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 12. С. 929.
11. Бартенев Г. М., Лазаренко М. В. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 5. С. 230.
12. Бартенев Г. М., Шут Н. И., Дущенко В. П., Лазаренко М. В. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 463.
13. Краткий справочник химика. М., 1951. С. 273.
14. Аржаков С. А., Бакеев Н. Ф., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 5. С. 1154.
15. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М., 1984. 181 с.
16. Cheng S. Z. D., Wunderlich B. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 7. P. 1630.
17. Соколова Л. В., Чеснокова О. А., Шершнев В. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 314.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
21.IX.1988

УДК 541.64:535.5:537.525

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ АЦЕТОНИТРИЛА В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ

Сулайманов Б. А., Ахмедов М. М., Сулайманова Е. И.,
Керимов М. К., Мехтиева Р. Н.

Получение полимерных материалов методом плазмохимической полимеризации привлекает внимание в связи с возможностью создания тонких полимерных пленок с высокой собственной проводимостью без применения легирующих добавок [1–3]. В работах [1, 2] сообщалось об исследовании пленок, полученных ВЧ-полимеризацией из ацетонитрила, фумаронитрила, изофталонитрила и *n*-аминобензонитрила. Нами показана возможность получения пленок на основе ацетонитрила с высоким значением удельной проводимости относительно простым и доступным методом полимеризации в тлеющем разряде постоянного тока и выявлены дополнительные данные об оптических и электрических свойствах этих пленок.

Полимеризацию осуществляли в тлеющем разряде постоянного тока при давлении мономера ~133 Па и разрядном токе $I_p=6$ мА. Нижний электрод (катод) нагревали до 570 К, что обеспечивало высокую электропроводность образующейся полимерной пленки и исключало падение разрядного тока с ростом толщины пленки, которое наблюдалось при полимеризации в тлеющем разряде с холодным катодом [4]. В этих условиях тлеющий разряд имеет определенные преимущества перед ВЧ- и СВЧ-разрядами, поскольку скорость роста толщины пленки при полимеризации в ВЧ- и СВЧ-разряде существенно ниже. С увеличением толщины образцов они легко отслаивались с поверхности металла в виде пленок толщиной до 3 мкм при площади до 1 см², что позволяло исследовать их спектры оптического и ИК-поглощения.

Спектры оптического поглощения регистрировали в диапазоне 200–1500 нм на спектрометре КСВУ-23, ИК-спектры – на спектрометре «Specord». Электрические измерения проводили на более тонких пленках (до 1 мкм), обладающих сильной адгезией к поверхности подложки. В качестве подложки использовали пластинки с полированым слоем никеля, полученным электролитическим осаждением. Верхний электрод из Cu осаждался вакуумным испарением. Электрические контакты токопроводников с верхним напыленным электродом осуществляли с помощью проводящего клея.

Измерение вольт-амперных характеристик и температурных зависимостей электропроводности проводили в вакуумированном до 10^{-1} Па криостате, позволяющем регулировать температуру образца в диапазоне 100–400 К.

Выбор в качестве мономера ацетонитрила обусловлен наличием в его структуре группы $C\equiv N$; раскрытие тройной связи приводит к образованию полисопряженной структуры [1, 5–7]. Кроме того, плазмохимическая полимеризация CH_3CN сопровождается образованием минимального количества побочных продуктов, входящих в структуру полимера.

С повышением температуры подложки в ИК-спектрах пленок полииацетонитрила, так же как и в ВЧ-полимеризованных пленках [1], наблюдается уменьшение интенсивности полосы поглощения при $\tilde{\nu}=2020 \text{ см}^{-1}$, обусловленной деформационными колебаниями тройных связей $C\equiv N$, и возрастание поглощения при $\tilde{\nu}=1600 \text{ см}^{-1}$, которое смещается в коротковолновую область с ростом длины участков макромолекул, содержащих двойные связи $C=N$ и $C=C$. Связь $C=N$ образуется за счет раскрытия тройной связи $C\equiv N$ в исходном мономере, а термическая обработка полимера в процессе его получения приводит к дегидрированию, что и обуславливает появление связи $C=C$. Однако структура пленок, получаемых плазменной полимеризацией, по-видимому, не является линейной, а представлена сложными поперечно сшитыми полимерными цепями [1]. Данные ИК-спектроскопии и интенсивная линия ЭПР (ширина $\Delta H \approx 2,0 \text{ мТл}$) с g -фактором, близким к значению g -фактора свободного электрона, свидетельствуют о наличии в полимере участков с полисопряженной структурой.

Пленки, полученные на нагретой подложке, кажутся окрашенными в различные цвета – от коричневого и красного до зеленого или темно-синего, о чем сообщалось также в работах [1, 3]. Однако собственная окраска пленок (без металлических покрытий) при наблюдении их в белом свете на просвет является темно-коричневой.

Для изучения поглощения света образцами в области 200–1500 нм была построена зависимость

$$k(\lambda) \cdot d = \ln [I_0(\lambda)/I(\lambda)],$$

приведенная на рис. 1. Здесь $k(\lambda)$ – коэффициент экстинкции, d – толщина образца, I_0 и I – интенсивности света, падающего на образец и вышедшего из образца соответственно. При исследовании пленок, полученных при различных температурах подложки, наблюдается смещение пика: при $T=568, 543$ и 513 К положение максимумов соответствовало энергиям $E=0,68; 0,88$ и $0,90 \text{ эВ}$.

Зависимость электропроводности полииацетонитрила от температуры подчиняется активационной зависимости $\ln \sigma \sim 1/T$. Приведенные на рис. 2 кривые $\lg I - 1/T$ получены при амплитудах напряжения, соответствующих линейным участкам вольт-амперной характеристики. В отличие от температурных зависимостей ВЧ-полимеризованных пленок полииацетонитрила [1] в данном случае наблюдаются два участка с различными значениями энергий активации. Найденные значения ΔE для пленок, полученных при $T=568, 543$ и 513 К , составляют соответственно $0,31; 0,37$ и $0,42 \text{ эВ}$ для высокотемпературной области и $0,025; 0,052$ и $0,096 \text{ эВ}$ – для низкотемпературной.

Таким образом, наблюдается уменьшение энергии активации темновой проводимости с увеличением температуры подложки при плазмо-

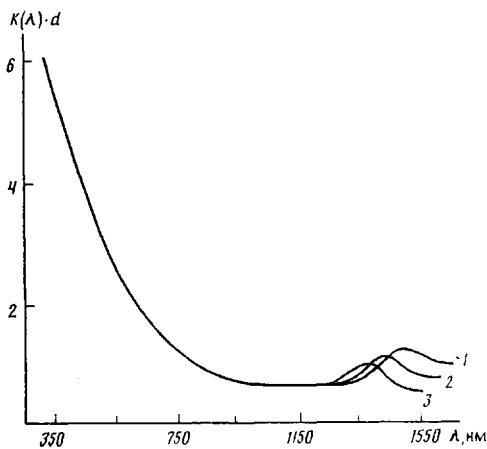


Рис. 1

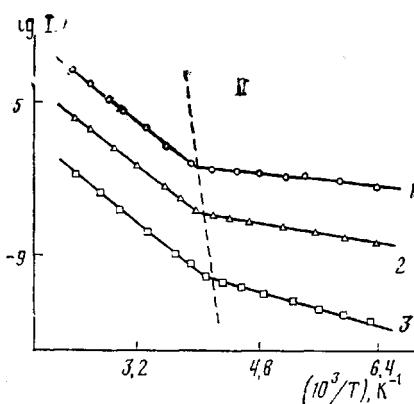


Рис. 2

Рис. 1. Изменение $k(\lambda) \cdot d$ в зависимости от длины волны для образцов, полученных при 568 (1), 543 (2) и 513 К (3)

Рис. 2. Зависимость $\lg I$ от $1/T$ для образцов, полученных при 568 (1), 543 (2) и 513 К (3)

химической полимеризации. По-видимому, существует связь между величинами энергии активации, соответствующими участку I ΔE и положением максимума в спектрах поглощения E .

Наличие двух участков на температурной зависимости электропроводности объясняется переходом от собственного к примесному характеру проводимости с понижением температуры образца [8, 9]. При повышении амплитуды напряжения этот переход сглаживается, и при достаточно высоких напряжениях, когда вольт-амперная характеристика приобретает сверхлинейный вид, зависимости $\ln \sigma \approx f(1/T)$ имеют наклон, соответствующий энергиям активации на участке II (рис. 2). Подобная картина изменения зависимости электропроводности от температуры при переходе от омического к сверхлинейному участку вольт-амперной характеристики соответствует токам, ограниченным пространственным зарядом в органических полупроводниках с шириной запрещенной зоны менее 2 эВ. Однако однозначно определить, является ли нелинейность вольт-амперной характеристики следствием влияния токов, ограниченных пространственным зарядом, эффекта Пула — Френкеля или других механизмов, в настоящее время не представляется возможным из-за трудности получения пленок различной толщины с соблюдением идентичности режима полимеризации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Suzuki S., Tasaka S., Miyata S. // Кобунси Ромбунсю. 1984. Т. 41. № 9. Р. 493.
2. Yun Heum Park, Tsutsumi H., Tosaka S., Miyata S. // Polymer J. 1986. V. 18. № 10. Р. 713.
3. Osada Y., Katsuyuki Y. // Кобунси Ромбунсю. 1987. Т. 44. № 4. Р. 275.
4. Ткачук Б. В., Колотыркин В. М. Получение тонких полимерных пленок из газовой фазы. М., 1977. 214 с.
5. Каргин В. А., Кабанов В. А., Зубов В. П., Зезин А. Б. // Докл. АН СССР. 1961. Т. 139. № 3. С. 605.
6. Oikawa E., Kambara S. // Bull. Chem. Japan. 1964. V. 37. № 12. Р. 849.
7. Oikawa E., Kambara S. // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1964. V. 2. № 6. Р. 649.
8. Bhutt A. P., Anderson W. A., Kang E. T., Ehrlich P. // J. Appl. Phys. 1983. V. 54. № 7. Р. 3373.
9. Поп М., Свенберг Ч. Электронные процессы в органических кристаллах. Т. 2. М., 1985. 462 с.