

УДК 541.6 : 541.15

**ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ  
НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА**

***H. A. Бах, A. B. Ванников, A. D. Гришина и C. B. Нижний***

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1733
II. Методика . . . . .	1734
III. Электрические свойства . . . . .	1734
IV. Электронный парамагнитный резонанс . . . . .	1739
V. Влияние добавок на электрические свойства . . . . .	1743
VI. Механизм проводимости . . . . .	1744
VII. Природа парамагнетизма . . . . .	1749

**I. ВВЕДЕНИЕ**

Способность органических соединений проявлять характерные свойства полупроводников была первоначально обнаружена на примере некоторых многоядерных углеводородов и красителей. Исследование электрофизических свойств различных соединений в зависимости от их структуры привело к выводу, что полупроводниковые свойства определяются наличием в молекулах достаточно хорошо развитой системы сопряженных связей. Этот вопрос был предметом многочисленных работ и освещен в ряде обзоров<sup>1-3</sup>. В настоящее время установлено, что полупроводниковые свойства могут проявляться не только низкомолекулярные соединения, но и органические полимеры. Этим существенно расширяются потенциальные возможности применений, так как преимущества синтеза соединений с заданной структурой и свойствами сочетаются в полимерах с технологичностью материала, обусловленной благоприятными механическими свойствами.

Полимерные полупроводники можно получать либо синтезируя их из мономеров, обеспечивающих необходимую систему сопряженных связей, либо вызывая в готовых полимерах образование полисопряжения тем или иным способом воздействия. В первом случае возможности создания полимеров различного строения почти неограничены, но продукты получаются большей частью в виде нерастворимых и неплавящихся порошков и отличаются невысоким молекулярным весом. Имеется также возможность постепенного превращения полимера-диэлектрика в полимерный полупроводник при сочетании радиационного структурирования с последующим термическим воздействием. В литературе имеются многочисленные данные, относящиеся к пиролизу полимеров. Наиболее полно электрофизические свойства получающихся продуктов исследованы в случае поливинилбензола<sup>4</sup> и полиакрилонитрила<sup>5</sup>. В этих работах показано, что термическое воздействие приводит к весьма эффективному повышению проводимости.

Подходящим объектом для этой цели является полиэтилен, так как этот полимер прост по своему строению и действие на него излучения

достаточно подробно изучено. Хорошо известно, что полиэтилен при облучении структурируется, образуя 5—7-членные кольца и теряя значительные количества водорода. Нахождение условий сшивания и циклизации линейных макромолекул, обеспечивающих создание единой структуры, подготовленной для последующей термической обработки и выяснение механизма возникновения полупроводниковых свойств — основные задачи исследователей этого процесса.

Электрофизические и парамагнитные свойства продуктов радиационно-термического модифицирования полиэтилена (РТМП) изучались в зависимости от поглощенной дозы и от условий термической обработки. В широком диапазоне были исследованы проводимость в постоянном и переменном поле, ее температурная зависимость, дифференциальная термо-э. д. с., структура продуктов методами ЭПР и ИК-спектроскопии, а также влияние посторонних добавок и фотопроводимость.

## II. МЕТОДИКА

Продукты РТМП изучались в порошкообразной форме и в виде пленок. Пленки по методике, описанной ранее<sup>6</sup>, наносились на стеклянные или кварцевые подложки с предварительно напыленными золотыми электродами. Облучение образцов проводилось в вакуумированных ампулах ( $\sim 10^{-5}$  мм рт. ст.) быстрыми электронами (5 MeV) от линейного ускорителя У-12. Термическая обработка облученных образцов проводилась по стандартной методике, согласно которой облученный образец подвергался кратковременному окислению при 260° и последующему пиролизу в вакууме<sup>7,8</sup>. Изучение электрических характеристик образцов в постоянном поле проводилось в вакууме ( $\sim 10^{-5}$  мм рт. ст.)<sup>8</sup>. Пленочные образцы изучались в виде поверхностных или слоистых ячеек, которые помещались в специальный держатель. Электрофизические свойства порошкообразных продуктов измерялись в ячейке с дисковыми платиновыми электродами при температурах +20÷+150° в вакууме и на воздухе и в интервале +20÷—50° в случае адсорбции иода на образцах.

Измерения в постоянном поле осуществлялись с помощью тераометра Еб-3 или мостом МО-47 в случае низкоомных образцов. Проводимость в переменном поле измерялась мостом полных проводимостей Е10-2.

Измерение адсорбции иода проводились весовым методом на весах Мак-Бена, терmostатируемых с точностью  $\pm 1^\circ$ .

Структурные свойства продуктов РТМП исследовались методом ЭПР на радиоспектрометре РЭ 1301.

## III. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Большинство результатов, приведенных в настоящей статье, получено на пленках РТМП. Электрофизические свойства изучались на образцах полиэтилена, облученного до поглощения трех различных доз:  $1,2 \times 10^3$ ;  $6,9 \times 10^3$  и  $2,4 \times 10^4$  Мрад<sup>7</sup>.

Измерения проводимости образцов в температурном интервале  $-25 \div +150^\circ$  показали хорошее выполнение экспоненциальной зависимости:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/kT)$$

Измерения дифференциальной термо-э.д.с. показали, что полученные материалы являются полупроводниками *p*-типа. В области

$-50 \div 150^\circ$  дифференциальная термо-Э. Д. С.  $\alpha$  не зависит от средней температуры образцов в пределах ошибок опыта. Значения  $\sigma_{20^\circ}$ ,  $\Delta E$ ,  $\alpha$  в зависимости от дозы, поглощенной полиэтиленом, и температуры термической обработки (ТТО) для порошкообразных и пленочных образцов представлены на рис. 1.

Как видно, в зависимости от дозы и ТТО можно получать материалы,  $\alpha$  которых меняется от  $1,5 \mu\text{V}/\text{град}$  до значений, превышающих  $500 \mu\text{V}/\text{град}$ ,  $\sigma_{20^\circ}$  от  $10^{-14}$  до  $10^2 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  и  $\Delta E$  от  $1,5$  до  $0 \text{ eV}$ . Предварительная радиационная обработка оказывает существенное влияние на электрофизические свойства получаемых материалов. Как следует из рис. 1, определенные значения  $\sigma_{20^\circ}$ ,  $\Delta E$  и  $\alpha$  получаются при тем меньших ТТО, чем выше доза, поглощенная образцами. Между электрическими характеристиками пленочных и порошкообразных материалов, как видно из рис. 1, имеется достаточно хорошее соответствие. Электронный характер проводимости был доказан на низкоомных образцах электролизом.

Изучение вольтамперных характеристик различных материалов показало, что от 1 до  $2,5 \times 10^3 \text{ V/cm}$  соблюдается закон Ома, и лишь при напряженности поля  $> 2,5 \div 5 \times 10^3 \text{ V/cm}$  зависимость тока от напряжения отклоняется от линейной, как показано на рис. 2.

Представленные на рис. 1 результаты показывают, что можно получать материалы с различными электрофизическими характеристиками, варьируя дозу облучения ( $D$ ) и ТТО. Кроме того, как будет показано ниже, введение электроакцепторных добавок (кислород, иод) также существенно меняет электрофизические свойства продуктов РТМ полиэтилена. Тем не менее, можно показать, что природа наблюдаемых электрофизических свойств единица для

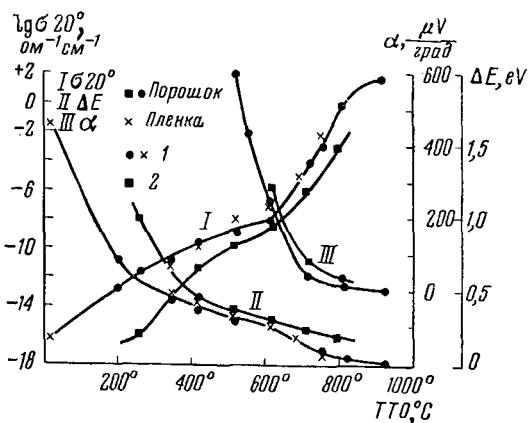


Рис. 1. Зависимость электрических характеристик от дозы и ТТО. 1 —  $D=2,4 \times 10^4 \text{ Mrad}$ ; 2 —  $D=1,2 \times 10^3 \text{ Mrad}$

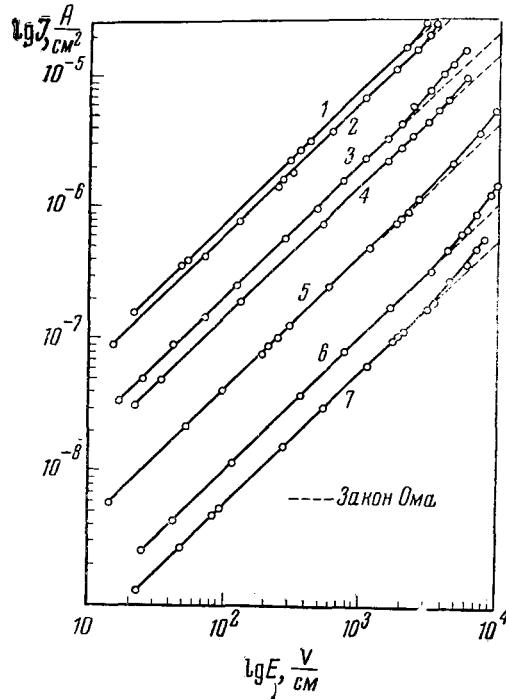


Рис. 2. Вольтамперные характеристики образцов.  $D=1,2 \times 10^3 \text{ Mrad}$ : 1 — ТТО  $620^\circ$ ; 6 —  $520^\circ$ ,  $D=6,9 \times 10^3 \text{ Mrad}$ ; 2 —  $620^\circ$ ; 4 —  $520^\circ$ ; 7 —  $360^\circ$ ,  $D=2,4 \times 10^4 \text{ Mrad}$ ; 3 —  $530^\circ$ ; 5 —  $440^\circ$

всех материалов и задана их структурными характеристиками. Для этого следует рассмотреть электрофизические свойства не в зависимости от дозы или ТТО, которые характеризуют условия получения образцов, а от параметра, характеризующего сам материал, например, от  $\sigma_{20^\circ}$ . На рис. 3 представлена связь между  $\Delta E$ , а и  $\sigma_{20^\circ}$  для РТМ полиэтилена. Видно, что независимо от дозы, ТТО, введенных добавок, порошкообразные и пленочные материалы характеризуются общей довольно простой

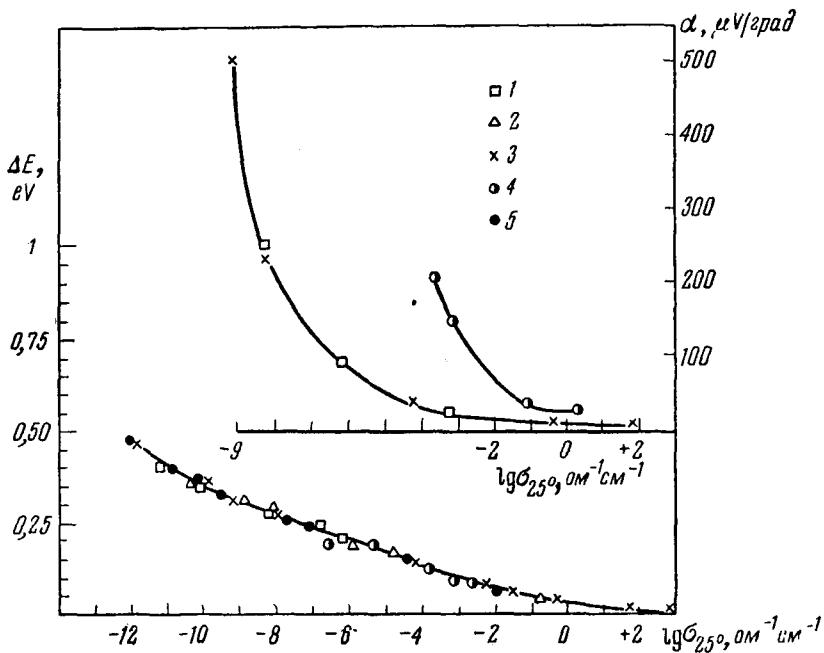


Рис. 3. Связь между  $\sigma_{20^\circ}$ ,  $\Delta E$  и  $\alpha$ . Порошки: 1 —  $D = 1,2 \times 10^3$  Мрад; 2 —  $D = 6,9 \times 10^3$  Мрад; 3 —  $D = 2,4 \times 10^4$  Мрад; 4 —  $D = 2,4 \times 10^4$  Мрад + I<sub>2</sub> при  $20^\circ$ . Пленки: 5 —  $D = 2,4 \times 10^4$  Мрад

функциональной зависимостью  $\Delta E$  от  $\sigma_{20^\circ}$ . Это приводит к выводу, что механизм проводимости для всех изученных образцов единый, и основное изменение электрических характеристик связано, как будет показано ниже, с изменением величины потенциальных барьеров между областями полисопряжения  $\Delta E$ .

Большой интерес представляет изменение работы выхода продуктов РТМП в зависимости от ТТО. Измерения, проведенные Богуславским<sup>9</sup>, контактной разности потенциалов (КРП) пленок РТМП по отношению к стеклянному электроду методом вибрирующего конденсатора, пока-

ТАБЛИЦА 1

$D = 2,4 \times 10^4$ Мрад ТТО, $^\circ\text{C}$	КРП, V	$\Delta E$ , eV	$\Phi$ , V	$\Delta E - \Delta E_{720^\circ}$ , eV	$\Phi - \Phi_{720^\circ}$ , V
360	+0,16	0,50	5,23	0,35	0,51
510	-0,16	0,33	4,91	0,18	0,19
650	-0,22	0,25	4,85	0,10	0,13
720	-0,35	0,15	4,72	0	0

зали, что по мере повышения ТТО работа выхода систематически снижается. В табл. 1 даны значения работы выхода пленок, а также энергии активации проводимости в зависимости от ТТО. В этой же таблице приведено изменение работы выхода и энергии активации проводимости образцов, полученных при различных ТТО, по отношению к образцу, полученному при ТТО 720°.

Как видно из табл. 1, между значениями  $\Delta E$  и  $\phi$ , приведенными в двух последних столбцах, наблюдается хорошее соответствие.

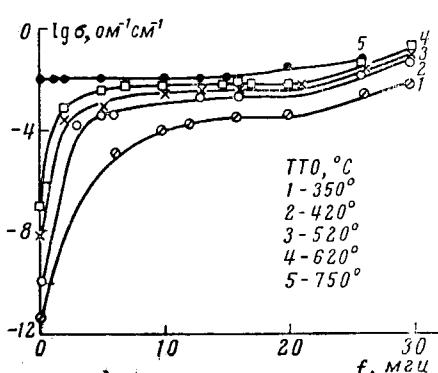


Рис. 4. Частотная зависимость проводимости образцов с различной ТТО.  $D=2,4 \times 10^4$  Мрад

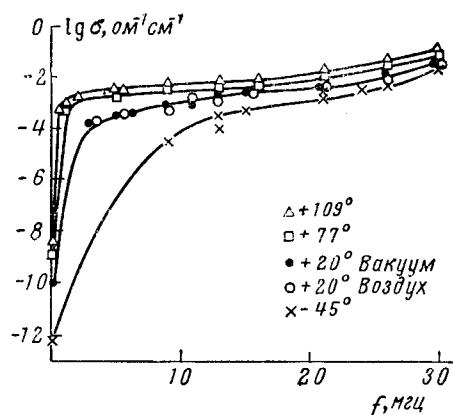


Рис. 5. Зависимость проводимости от частоты при различных температурах. Образец с ТТО 440°.  $D=2,4 \times 10^4$  Мрад

Исследовалась также частотная зависимость до 30 МГц проводимости пленок, полученных при различных ТТО<sup>6</sup>. Результаты представлены на рис. 4. Как правило, проводимость увеличивается с увеличением частоты, достигая плато в области 10—20 МГц, причем частота, при которой наступает насыщение, тем меньше, чем выше ТТО. Для хорошо проводящего образца, полученного при ТТО 750°, дисперсии проводимости с частотой вообще не наблюдается. Если значения проводимости в постоянном поле  $\sigma_{20}$  лежат в пределах 10 порядков, то проводимости для тех же образцов в области плато  $\sigma_f$  на частоте 10—20 МГц лежат всего в пределах двух порядков.

Зависимость проводимости от частоты исследовалась при различных температурах измерения. Как видно из рис. 5, на котором представлены данные, отвечающие ТТО 420°, повышение температуры измерения приводит к достижению плато при более низких частотах. Увеличению проводимости с температурой в области плато отвечает энергия активации  $\Delta E_f \sim 0,05$  еВ, в то время как в постоянном поле для этого же образца  $\Delta E \sim 0,5$  еВ.

Изучалось влияние кислорода на проводимость в переменном поле. В отличие от измерений в постоянном поле, где кислород увеличивает проводимость и снижает энергию активации, проводимость в переменном поле совершенно нечувствительна к кислороду, вакуумные и кислородные измерения, как показано на рис. 5, дают идентичные результаты.

На рис. 6 показана температурная зависимость проводимости в постоянном поле и на частоте 16 мГц в области плато для двух образцов.

Интересно сопоставить значения  $\sigma_0$ , полученные из измерений проводимости в постоянном поле, со значениями  $\sigma_f$  в области плато для одних и тех же образцов. Как видно из табл. 2, для всех образцов  $\sigma_0$  имеет тот же порядок величины, что и  $\sigma_f$ .

В поверхностной ячейке проводимость пленок можно было изучать вплоть до температуры получения образцов, а также в процессе самой

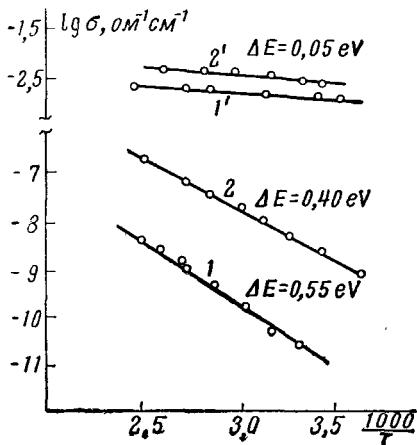


Рис. 6. Температурные зависимости проводимости 1, 2 — постоянный ток; 1', 2' — 16 Мгц; 1, 1' — образец с ТТО 330°; 2, 2' — образец с ТТО 460°

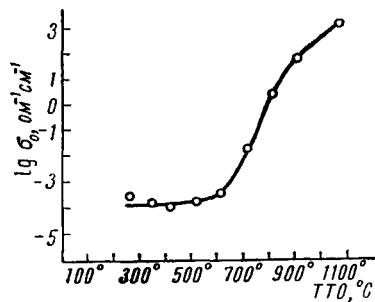


Рис. 7. Зависимость  $\sigma_0$  от ТТО.

термической обработки. Оказалось, что при измерениях проводимости выше 250° энергия активации проводимости значительно возрастает и становится существенно большей, чем полученная из измерений в области +20°÷+150°. Так, для пленки полиэтилена, полученной при ТТО 440°, энергия активации, вычисленная из температурной зависимости в области +20÷+200°, равна 0,40 eV, а в температурной области +250°÷+420° она равна 0,90 eV. Соответственно для образца с ТТО 520° энергии активации равны 0,30 и 0,75 eV в низкотемпературной и высокотемпературной областях.

ТАБЛИЦА 2\*

ТТО, °C	$\sigma_0$ , $\text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$	$\sigma_f$ , $\text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$
350	$1 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-4}$
420	$1,5 \times 10^{-3}$	$4 \times 10^{-3}$
520	$3 \times 10^{-3}$	$4 \times 10^{-3}$
620	$5 \times 10^{-3}$	$6 \times 10^{-3}$
760	$2 \times 10^{-2}$	$1 \times 10^{-2}$

\* Зависимость  $\sigma_0$  от ТТО представлена на рис. 7.

циз длинноволнового поглощения и чувствительности в ИК область по мере повышения ТТО.

Приведенные особенности частотной и температурной зависимости проводимости позволили предположить, что продукты РТМ полиэтилена обладают микрогетерогенной структурой, характеризующейся наличием хорошо проводящих областей, разделенных плохопроводящими прослойками, определяющими барьерающий механизм прохождения тока.

На пленках РТМ изучались оптические и фотоэлектрические характеристики. Как было обнаружено<sup>10</sup>, наблюдается смещение максимума фотоэлектрической

#### IV. ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

Для выяснения правильности этого предположения был привлечен метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Исследование этим методом продуктов радиационного и радиационно-термического модифицирования полиэтилена основано на рассмотрении формы и ширины линии ЭПР, эффекта насыщения, а также взаимодействия парамагнитных центров (п. м. ц.) с молекулярным кислородом в зависимости от поглощенной дозы и температуры последующей термической обработки. Согласно литературным данным<sup>11, 12</sup>, ЭПР регистрирует в облученном полиэтилене алкильные радикалы ( $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ ), если поглощенная доза не превышает 10  $M\text{rad}$ , аллильные ( $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ ) при дозах 10— $10^{-2}$   $M\text{rad}$  и полиеновые линейного типа ( $-\text{CH}=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{CH}-$ ) при росте поглощенной дозы вплоть до  $4 \cdot 10^3$   $M\text{rad}$ . Влияние более высоких доз ранее не изучалось. Оказалось<sup>13, 14</sup>, что при дозах, близких к  $6 \cdot 10^3$   $M\text{rad}$ , появляется новая линия ЭПР, шириной 7,5 эрстед при измерении в присутствии кислорода. Интенсивность этой линии возрастает с дозой.

Для последующей вакуумной термической обработки был взят материал, полученный облучением полиэтилена до поглощения  $2,2 \cdot 10^4$   $M\text{rad}$ . Зависимость ширины линии от ТТО представлена на рис. 8. Как видно из рис. 8, ширина, измеренная в условиях недостаточного вакуумирования, сохраняется равной 7,5 эрстед до ТТО 400°, а при более высоких ТТО сначала убывает до 0,5 эрстед при 720°, а затем возрастает столь значительно, что достигает 50 эрстед при 1100°.

Для образцов, полученных при температурах ниже 450°, а также для исходного, не обработанного термически облученного материала, характерен эффект насыщения линии ЭПР, которое постепенно снимается по мере повышения ТТО. Было установлено, что ширина линии не меняется при насыщении. Из этого следует, что наблюдаемая линия неоднородно уширена, т. е. представляет собой огибающую совокупности отдельных спиновых пакетов, как показано на рис. 9 а и б. Однако отдельные спиновые пакеты не являются неразрешенными компонентами сверхтонкой структуры и не связаны с анизотропией  $g$ -фактора, так как в исходных продуктах радиационного модифицирования полиэтилена, а также в продуктах их последующей термической обработки при температурах 270 и 350° спектр преобразуется в одиночную линию лоренцовой формы с  $\Delta H_{\max}=0,5$  эрстед в результате увеличения продолжительности откачивания до многих десятков часов при  $10^{-6}$  мм рт. ст. (см. рис. 8, б и 9, в). Таким образом, в продуктах РТМ полиэтилена, полученных при температурах ниже 720°, наблюдаемая обычно зависимость ширины линии от ТТО является кажущейся и определяется присутствием парамагнитного газа — кислорода, для полного удаления которого требуется многодневное вакуумирование<sup>15, 16</sup>. Этот эффект вполне обратим и происходит без изменения общей концентрации парамагнитных центров. Лоренцева форма

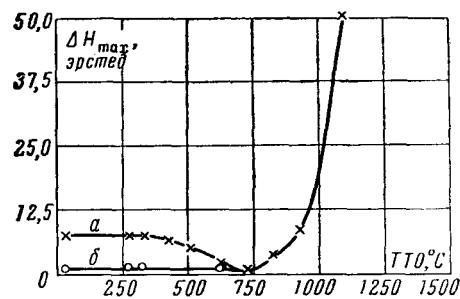


Рис. 8. Зависимость ширины линий ЭПР от ТТО: а — откачивание 2 часа при  $1 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст. и 20°; б — откачивание 30 часов при  $10^{-6}$  мм рт. ст. и 20°

и ширина линии 0,5 эрстед свидетельствуют о значительной делокализации п. м. ц. Обратимый кислородный эффект легко объясняется, если допустить наличие отдельных областей делокализации п. м. ц. Молекулярный кислород создает локальные магнитные поля, которые распределены случайно относительно этих областей. Это должно привести к гауссовому распределению очень узких линий, т. е. к гауссовой

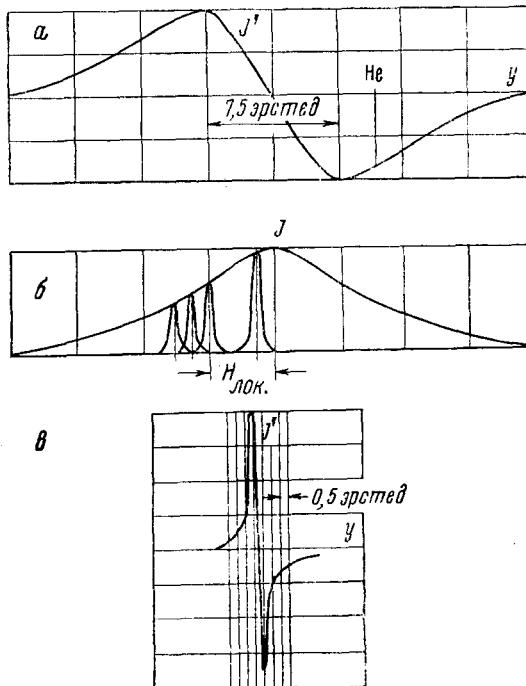


Рис. 9. Спектры ЭПР полученных при ТТО=270°: а — дифференциальная форма, откачивание 2 часа при  $1 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст. и 20°; б — интегральная форма спектра а; в — дифференциальная форма, откачивание 30 часов при  $10^{-6}$  мм рт. ст. и 20°

форме их огибающей, если в системе отсутствует обменное взаимодействие между изолированными областями делокализации. Известно<sup>17, 18</sup>, что при наличии обмена линия приобретает лоренцову форму в центре, а абсцисса —  $He$  точки перехода от лоренцовой к гауссовой форме непосредственно отвечает частоте обменного взаимодействия (см. рис. 10). В продуктах радиационного и РТМ полиэтилена был проведен, как показано на рис. 10, анализ формы линии, записанной в присутствии кислорода, как введенного до 150 мм рт. ст., так и после его недостаточного откачивания. На рисунке линейная зависимость между  $\lg(y/I')$  и  $y^2$  отвечает гауссовой, а между  $\sqrt{y/I'}$  и  $y^2$  лоренцовой форме линии<sup>18</sup>. Результаты анализа даны в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что для продуктов, полученных при температурах ниже 550°, характерна смешанная форма линий,— в центре лоренцова, гауссова на крыльях, т. е. что при наличии кислорода для системы характерно обменное взаимодействие между областями делокализации. Видно, что дополнительный кислород увеличивает его частоту.

Из табл. 3 также видно, что обменное взаимодействие возрастает при повышении температуры измерения. Кроме того, оно возрастает при переходе от продуктов глубокого облучения к продуктам последующей термической обработки, а также по мере повышения ТТО, что и определяет постепенное снятие насыщения линии ЭПР по мере углубления РТМ. Эти данные свидетельствуют о росте областей делокализации. В рассматриваемых продуктах модифицирования полиэтилена эти области должны соответствовать структурным участкам преимущественного полисопряжения, которые產生ут с повышением ТТО за счет промежуточных менее структурированных прослоек. Из того, что в отсутствие кислорода для всех продуктов РТМ полиэтилена, приготовленных при температурах ниже  $750^\circ$ , в том числе и для исходных, только облученных до поглощения  $2,2 \cdot 10^4$  Мрад образцов характерна линия одинаковой ширины (0,5 эрстед) и формы (лоренцовой) можно заключить, что структура самих областей полисопряжения мало изменяется в зависимости от условий модифицирования. Узкая линия, независимость ее ширины от температуры измерения, а также наличие насыщения линии в низкотемпературных продуктах свидетельствуют о слабом спин-орбитальном взаимодействии в системе, т. е. о низкой симметрии областей преимущественного полисопряжения.

Более конкретные данные о характере этих областей были получены на основании изучения ИК спектров. Этим методом в продуктах РТМП надежно установлено наличие полисопряженных структур циклического

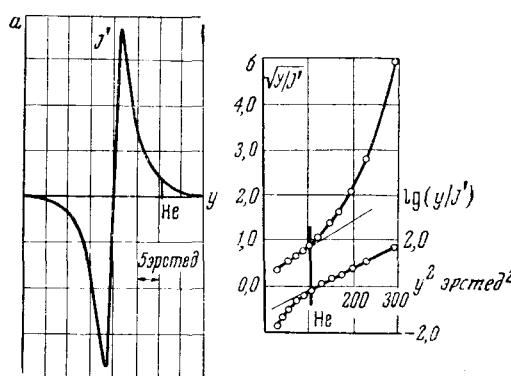


Рис. 10. а — Спектр ЭПР продуктов, полученных при  $TTO = 550^\circ$ ; б — линейные анаморфозы спектра а

независимость ее ширины от температуры измерения, а также наличие насыщения линии в низкотемпературных продуктах свидетельствуют о слабом спин-орбитальном взаимодействии в системе, т. е. о низкой симметрии областей преимущественного полисопряжения.

ТАБЛИЦА 3

Материал	Условия измерения	$10^{-5} \text{ мм рт. ст.}$		$10^{-5} \text{ мм рт. ст.}$		$10^{-5} \text{ мм рт. ст.}$	
		Форма линии	$He_1$ , эрстед	Форма линии	$He_2$ , эрстед	Форма линии	$He_3$ , эрстед
РТМП $2,2 \cdot 10^4$ Мрад	$\Delta H_{\max}$ $10^{-5}, \text{ мм}$ рт. ст.	Форма линии	$He_1$ , эрстед	Форма линии	$He_2$ , эрстед	Форма линии	$He_3$ , эрстед
	7,5	смеш.	3	смеш.	6	смеш.	12
РТМП ТТО $270^\circ$	7,5	смеш.	6	смеш.	9	смеш.	12
$420^\circ$	6,2	смеш.	9	смеш.	13	Лоренцова	
$550^\circ$	5,0	смеш.	10	Лоренцова		Лоренцова	
$720^\circ$	0,5	Лоренцова		Лоренцова		Лоренцова	

типа<sup>19</sup>. Из сопоставления данных ЭПР и ИКС можно заключить, что именно этим циклическим структурам соответствуют регистрируемые методом ЭПР полисопряженные образования. Как было показано выше, линия шириной 7,5 эрстед при записи в присутствии кислорода, начинает регистрироваться методом ЭПР при дозах, близких к  $6 \times 10^3$  Мрад. Из этого следует, что характерные для продуктов РТМП полисопряженные структуры циклического типа формируются уже в первой стадии модификации полиэтилена, т. е. при его облучении, если доза достаточно высока.

Что касается продуктов, полученных при  $\text{ТTO} > 750^\circ$ , то на рис. 8 было показано резкое возрастание ширины линии с ростом ТТО. Кроме того, в этих продуктах ширина линии возрастает с ростом температуры измерения. Из этого следует, что в этих образцах ширина линии определяется именно спин-решеточным взаимодействием. Было обнаружено, что в отличие от продуктов, полученных при более низких температурах, увеличение продолжительности термической обработки приводит к переходу формы линии от симметричной лоренцовой к асимметричной и к значительному возрастанию ее ширины<sup>20</sup>. Все эти данные указывают на изменение структуры самих областей полисопряжения при температурах выше  $750^\circ$ , а именно на рост симметрии этих областей. В специальных опытах было показано, что симметрия областей полисопряжения возрастает не только по мере повышения температуры термической обработки, но и по мере увеличения ее продолжительности.

Таким образом, установленная методом ЭПР структура продуктов РТМП полностью объясняет приведенные выше характеристики температурной и частотной зависимости проводимости. Действительно, данные, полученные из спектров ЭПР показывают, что области полисопряжения разделены узкими менее структурированными прослойками. Эти прослойки можно рассматривать как потенциальные барьеры для дрейфа носителей тока, высота которых определяет энергию активации проводимости в постоянном поле. Проводимость самих областей полисопряжения измеряется на высокой частоте в области плато. Установленное методом ЭПР возрастание размеров областей полисопряжения за счет прослоек с ростом ТТО определяет уменьшение энергии активации проводимости, увеличение проводимости и снижение термо-э.д.с. Вместе с тем, как следует из данных ЭПР, структура самих областей полисопряжения почти не зависит от ТТО до  $750^\circ$  и значительно изменяется с ростом ТТО при переходе к более высоким температурам. Это соответствует отмеченной выше слабой зависимости проводимости в переменном поле от ТТО в области от  $350^\circ$  до  $700^\circ$ .

Аналогичное изменение структуры областей полисопряжения отражает зависимость от ТТО предэкспоненты, которая, как будет показано ниже, характеризует проводимость этих областей.

Как видно из рис. 7, ниже  $600-700^\circ$  величина предэкспонента слабо зависит от ТТО, но значительно увеличивается с ростом ТТО при более высоких температурах.

Как было отмечено выше, введение кислорода в образцы РТМП приводит к снижению энергии активации проводимости, с одной стороны, и к усилению обменного взаимодействия между областями полисопряжения, с другой. В обоих случаях проявляется воздействие кислорода на прослойки, которое приводит к облегчению перемещения электронов между областями. В соответствии с приведенной интерпретацией, проводимость в высокочастотном поле в области плато при введении кислорода должна оставаться неизменной, что и подтверждается экспериментальными результатами (рис. 5).

### V. ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В связи с проявлением такого влияния адсорбированного кислорода на поведение продуктов РТМП представляло интерес изучить воздействие на них иода, поскольку в этом случае можно ожидать более резко выраженных эффектов.

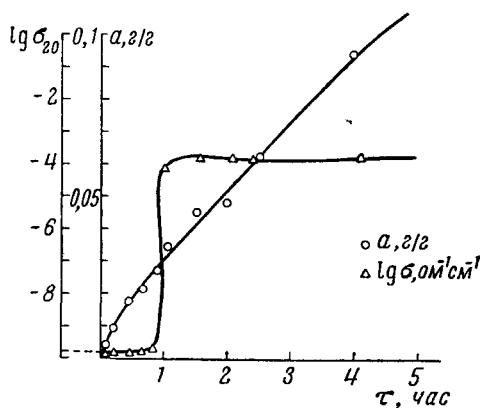


Рис. 11. Сравнение кинетики адсорбции иода и кинетики изменения электропроводности для образца с ТТО=420°

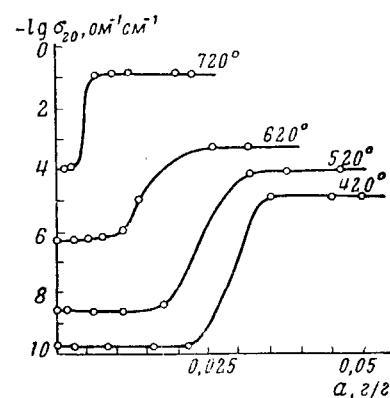


Рис. 12. Зависимость  $\sigma_{20}$  от количества адсорбированного иода

Оказалось, действительно, что поглощение иода из газовой фазы продуктами РТМП существенно влияет на электрические свойства, вызывая повышение проводимости на несколько порядков и снижение энергии активации, причем при температурах иодирования до 200° проводимость остается *p*-типа<sup>21, 22</sup>. Снятие изотерм в области 100—200° показало, что адсорбция убывает с повышением температуры измерения, имеет все характеристики физической адсорбции и возрастает по мере повышения температуры термической обработки образцов. Полная адсорбция, наступающая при  $p_1$ , 19 и 22 мм рт. ст. в случае ТТО 420 и 720°, соответственно, весьма значительна, достигая ~0,2 и ~0,4 г I<sub>2</sub>/г РТМП при температуре адсорбции 100°, однако изменения  $\sigma$  и  $\Delta E$  наблюдаются уже при существенно меньших количествах иода, соответствующих адсорбции при 20—25°, т. е. при  $p_1 \approx 1$  мм рт. ст. Это позволило исследовать количественно влияние иода путем сопоставления кинетики адсорбции иода с кинетикой изменения электрических характеристик. Для снижения скорости адсорбции иода, опыты проводились в присутствии воздуха, а не в вакууме.

На рис. 11 приведены кинетические кривые, полученные для образца с ТТО 420°. Как видно,  $\sigma$  увеличивается на 6 порядков. Привлекает внимание наличие порога начала роста  $\sigma$ , узкий интервал роста до макси-

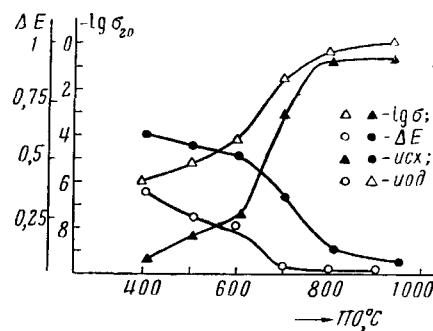


Рис. 13. Зависимость  $\sigma_{20}$  и  $\Delta E$  для образцов с различной ТТО в присутствии и в отсутствие иода

мального значения и последующее постоянство  $\sigma$ , несмотря на продолжающуюся адсорбцию иода. На рис. 12 представлено изменение  $\sigma$  в функции от количества адсорбированного иода для образцов с ТТО от 420 до 720°. Как видно, количество адсорбированного иода, необходимое для скачка в значениях  $\sigma$ , тем меньше, чем выше ТТО, а сам эффект при этом убывает. Аналогичным образом и энергия активации проводимости резко меняется при определенном значении адсорбции иода, причем, как и следовало ожидать, она снижается. На рис. 13 представлены значения  $\sigma_{20} \Delta E$  для различных ТТО в отсутствие и в присутствии иода.

Полученные результаты находятся в полном соответствии с изложенными выше представлениями о структуре продуктов РТМП, вытекающими из исследования методом ЭПР. Действительно, то обстоятельство, что необходимое для сдвига  $\sigma$  количество иода тем меньше, чем выше ТТО, показывает, что эффективной является здесь адсорбция иода на промежуточных прослойках. В результате облегчается движение носителей зарядов соответственно повышается  $\sigma$ , а  $\Delta E$  снижается. Адсорбция иода влияет здесь на потенциальные барьеры, а не на структуру самих областей полисопряжения, как это следует из неизменности типа проводимости. Как было показано, и спектры ЭПР остаются без изменений во всем диапазоне адсорбции в случае ТТО=420°. При значительной протяженности областей полисопряжения, отвечающей например ТТО=720°, спектры ЭПР начинают отражать образование комплексов с переносом зарядов. Эта интерпретация наблюдаемых эффектов подтверждается и частотной зависимостью проводимости при наличии адсорбции иода. В этом случае, как и должно следовать из снятия потенциальных барьеров, дисперсия  $\sigma$  отсутствует.

## VI. МЕХАНИЗМ ПРОВОДИМОСТИ

Выше было показано, что проводимость, наблюдалась в продуктах РТМ полиэтилена, является электронной и определяется концентрацией свободных носителей и их подвижностью:

$$\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p)$$

где  $e$  — заряд электрона,  $n$ ,  $p$  — концентрация электронов и дырок,  $\mu_n$ ,  $\mu_p$  — их подвижности.

В большинстве случаев мы будем пренебрегать вкладом в проводимость электронов, так как изучаемые вещества являются полупроводниками  $p$ -типа и  $\sigma$  дается как:

$$\sigma = epr\mu^* \quad (1)$$

$\mu^*$  — подвижность дырок.

Как было показано, в области температур  $-25 \div +150^\circ$  проводимость экспоненциально зависит от обратной температуры:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/kT) \quad (2)$$

Механизм электропроводности существенно определяется тем, относится ли энергия активации к рождению свободных носителей зарядов, или она связана с активационным движением носителей в материале. Доступным методом, позволяющим разделить механизмы рождения и движения носителей для органических полупроводников, являются измерения термо-э. д. с. Для полупроводника с одним типом носителей

термо-э. д. с. определяется выражением:

$$\alpha = \frac{k}{e} \left[ A + \ln \frac{2(2\pi m^* kT)^{1/2}}{h^3 P} \right]$$

$k$  — постоянная Больцмана,  $m^*$  — эффективная масса,  $h$  — постоянная Планка,  $A$  — константа, принимающая в зависимости от механизма рассеяния значения от 0,5 до 4. Это выражение можно переписать:

$$\alpha = B + C \ln T - D \ln p$$

где  $B$ ,  $C$ ,  $D$  в первом приближении не зависят от температуры.

Как впервые было показано в работах<sup>23, 24</sup> применительно к органическим полупроводникам, зависимость концентрации носителей от температуры может быть выявлена из измерений температурного хода термо-э. д. с. Действительно, если  $p = \text{const.}$ , то  $\alpha$  весьма слабо зависит от температуры ( $\alpha \sim \ln T$ ) и увеличение термо-э.д.с. может лежать в пределах ошибок опыта при небольших температурных интервалах. Если  $p$  экспоненциально зависит от  $1/T$ , то получается более сильная, отчетливо наблюдаемая в эксперименте зависимость  $\alpha$  от  $T$ , именно  $\alpha \sim 1/T$ . Так как во всех РТМП  $\alpha$  не зависит от температуры, в исследованном температурном интервале:

$$p = \text{const} \text{ и } \mu^* = \mu \exp(-\Delta E/kT)$$

Физическое содержание этого выражения получает из детального рассмотрения структуры РТМП, проведенного, главным образом, изучением спектров ЭПР, которое показало, что материалы, полученные при  $\text{TTO} > 420^\circ$  характеризуются однотипными структурированными областями преимущественного полисопряжения, разделенными узкими менее структуризованными областями, которые можно рассматривать как потенциальные барьеры для дрейфа носителей.

Оценка проводимости областей полисопряжения в РТМП может быть получена из частотных измерений. Наблюдаемую дисперсию проводимости с частотой можно объяснить микрогетерогенностью образцов. Хорошо известным прототипом процессов, протекающих в такой системе, является двухслойный конденсатор Максвелла-Вагнера, с постоянными  $C_c$ ,  $R_c$ ,  $C_b$  и  $R_b$ , определяемыми характеристиками областей сопряженных связей (диэлектрическая постоянная  $\epsilon_c$  и удельное сопротивление  $\rho_c$ ) и барьеров ( $\epsilon_b$  и  $\rho_b$ ). Если  $x$  — отношение толщины барьеров к толщине зерен, а если  $x \ll 1$ ,  $\epsilon_c = \epsilon_b$  и  $\rho_c \ll \rho_b$ , что, как видно из вышеизложенного, выполняется для образцов РТМП, то можно получить следующие предельные значения для характеристик образца  $\rho_{ob}$  и  $\epsilon_{ob}$ <sup>25, 26</sup>:

$$\rho_{ob}^0 = \rho_c + x\rho_b, \quad \epsilon_{ob}^0 = \epsilon_c \frac{\rho_c^2 + x\rho_b^2}{(\rho_c + x\rho_b)^2} \quad (3a)$$

$$\rho_{ob}^\infty = \rho_c, \quad \epsilon_{ob}^\infty = \epsilon_c \quad (3b)$$

где индексы 0 и  $\infty$  относятся к нулевой частоте и к высоким частотам, при которых наблюдается независимость  $\rho_{ob}$  и  $\epsilon_{ob}$  от частоты. Таким образом, в области высоких частот измеряются характеристики областей полисопряжения (рис. 4 и 5). Из рис. 4 видно, что чем ниже ТТО образца, тем при более высоких частотах достигается плато проводимости. Это связано с тем, что по мере повышения ТТО области полисопряжения увеличиваются в размере, а барьеры сужаются. При высоких ТТО, когда  $\Delta E \rightarrow 0$ , барьеры становятся исчезающими малыми и дисперсии проводимости с часто-

той не наблюдается. Можно заключить, что по мере повышения ТТО проводимость областей полисопряженных связей  $\sigma_c = \sigma_f$  меняется мало по сравнению с наблюдаемым изменением проводимости в постоянном поле  $\sigma$ , и если для различных образцов  $\sigma_{20}$  меняется на  $\sim 10$  порядков, то  $\sigma_f$  для этих же образцов меняется всего на  $\sim 2$  порядка (рис. 4). При изучении температурной зависимости проводимости в области плато  $\sigma_f$  наблюдается незначительная температурная зависимость  $\sigma_f$  по сравнению с  $\sigma$  (рис. 5). Поэтому в соответствии с вышесказанным энергию активации проводимости в постоянном поле можно отнести к потенциальным барьерам. Небольшая энергия активации проводимости в областях полисопряжения  $\Delta E_f$  связана либо с рождением носителей, либо с их движением в этих областях. В настоящее время нет данных, позволяющих различить эти процессы.

Из данного рассмотрения следует:

$$\sigma_f = \sigma_c = e\rho\mu_c \quad (4)$$

где  $\mu_c$  — подвижность носителей в областях полисопряжения.

Для модели структуры, рассмотренной выше, применим барьерный механизм проводимости<sup>27</sup>. Чтобы получить выражение для макроскопической проводимости, пренебрегаем сопротивлением областей полисопряжения и записываем ток в зависимости от приложенного напряжения, идущего через барьеры<sup>27</sup>:

$$j = \frac{Mp}{4} [\exp(-e\psi/kT)] [\exp(e\Delta V_6/kT) - 1] \quad (5)$$

где  $j$  — плотность тока,  $p$  — средняя концентрация основных носителей (дырок) в областях полисопряжения,  $\psi$  — высота потенциального барьера,  $\Delta V_6$  — падение напряжения на одном барьере и  $M$  — параметр, который не зависит от  $\psi$ , но зависит от специфической природы барьера. Для барьера толщиной 5—20 Å, что, по-видимому, действительно для нашей системы  $M = evt$ , где  $vt$  — средняя термическая скорость дырок. Закон Ома в продуктах РТМП соблюдается до  $\sim 10^3$  V/cm (рис. 2). Это предполагает, что падение напряжения на барьере  $\Delta V_6 \ll \frac{kT}{e}$ . Тогда (5) можно переписать как:

$$j = \frac{v_T \cdot p \cdot e^2 \cdot \Delta V_6}{4kT} \exp(-e\psi/kT). \quad (6)$$

Считая, что имеется  $N$  последовательно соединенных областей полисопряжения, можно определить  $\Delta V_6$  как

$$\Delta V_6 = \frac{V}{N} = \frac{V}{nl} = \frac{\epsilon}{n} \quad (7)$$

где  $V$  — напряжение на образце,  $\epsilon$  — напряженность поля,  $l$  — длина образца,  $n$  — число областей полисопряжения на единицу длины. При  $\epsilon > 2,5 - 5 \times 10^3$  V/cm зависимость тока от напряжения уже не отвечает закону Ома. Отсюда можно приблизительно оценить размеры областей полисопряжения. Так как точность измерений составляет  $\sim 5\%$ , отклонения от закона Ома будут наблюдаться при  $e\Delta V_6 = \frac{kT}{10}$  ( $2,5 \times 10^{-3}$  eV при комнатной температуре). Отсюда по формуле (6)  $n \approx 1 - 2 \times 10^6$  см<sup>-1</sup>. Пренебрегая линейными размерами барьеров по сравнению с размерами областей полисопряжения, получаем для последних линейный размер  $L \sim 50 - 100$  Å.

Макроскопическая проводимость дается выражением

$$\sigma = j/e$$

и принимая во внимание (6) и (7):

$$\sigma = \frac{v_T \cdot p \cdot e^2}{4kTn} \exp(-e\psi/kT) = ep\mu \exp(-e\psi/kT) \quad (8)$$

где

$$\mu = \frac{v_T \cdot e}{4nkT}$$

Член  $\exp(-e\psi/kT)$  относится к характеристике барьеров.

Уравнение (12) может быть записано в двух видах:

$$\sigma = ep\mu^* \quad \mu^* = \exp(-e\psi/kT) \quad (9a)$$

$$\sigma = ep^*\mu \quad p^* = p \exp(-e\psi/kT) \quad (9b)$$

Оказывается, что макроскопическая величина коэффициента Холла  $R_H$  дает в подобных системах значение  $p$ . Это является следствием того, что области полисопряжения имеют гораздо меньшие сопротивления, чем барьеры<sup>27</sup>, т. е.  $R_H = \frac{3}{8} \frac{\pi}{ep}$  и холловская подвижность определяется как

$$\mu_H = R_H \sigma = \frac{3}{8} \pi \mu^*$$

Следовательно, холловская подвижность прямо определяет  $\mu^*$  и включает эффекты, связанные с барьерами.

Термо-э. д. с. в подобных системах также определяется наиболее протяженной системой, т. е. областями полисопряжения, если нет значительного температурного градиента на барьерах<sup>4</sup>, и дает концентрацию носителей в областях полисопряжения  $p$ . Следовательно, подвижность, определяемая измерениями проводимости и термо-э. д. с. также равна  $\mu^*$  и действительна формула (9а). Слабая зависимость концентрации дырок, по измерениям проводимости на высокой частоте и термо-э. д. с., дает возможность предположить примесный механизм образования носителей.

Сравнивая уравнения, описывающие экспериментально полученные зависимости (2) и (9а) с полученными при рассмотрении барьерного механизма, получаем:

$$\Delta E = e\psi, \quad \mu = \frac{v_T \cdot e}{4nkT}, \quad \sigma_0 = \frac{v_T \cdot e^2 \cdot p}{4nkT} \quad (10)$$

Полученные выражения для  $\sigma$  и  $\mu^*$  дают возможность вычислить  $\mu^*$  и  $p$  для образцов РТМ полиэтилена различных ТТО. В полупроводниках с невырожденной системой носителей

$$\frac{m^* v^2}{2} = \frac{3}{2} kT \quad (11)$$

Эффективная масса  $m^*$  не известна, однако можно считать, что в органических полупроводниках она превышает массу свободного электрона  $m$ , поскольку многие экспериментальные и расчетные данные указывают на узкие зоны. В табл. 4 приведены вычисленные по формулам (8) и (11) с использованием экспериментально полученных значений  $\sigma_{20}$  и

ТАБЛИЦА 4

ТТО, °C	$D = 2,4 \times 10^4 \text{ Мпрад.}$		$L = 100 \text{ \AA}$	
	$m^* = m$		$m^* = 10m$	
	$\mu^*, \frac{\text{см}^2}{\text{В}\cdot\text{сек}}$	$P, \text{ см}^{-3}$	$\mu^*, \frac{\text{см}^2}{\sqrt{\text{сек}}}$	$P, \text{ см}^{-3}$
420	$5 \times 10^{-7}$	$1,3 \times 10^{13}$	$1,5 \times 10^{-5}$	$4,2 \times 10^{13}$
520	$6,3 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{13}$	$1,8 \times 10^{-5}$	$6,6 \times 10^{13}$
620	$2 \times 10^{-3}$	$2,3 \times 10^{13}$	$6 \times 10^{-4}$	$7,6 \times 10^{13}$
725	$2 \times 10^{-1}$	$2 \times 10^{15}$	$7 \times 10^{-2}$	$6 \times 10^{15}$
825	20	$2 \times 10^{17}$	6	$6 \times 10^{17}$
930	115	$3,5 \times 10^{18}$	35	$1,2 \times 10^{19}$
$L = 50^\circ$				
420	$2,5 \times 10^{-6}$	$2,6 \times 10^{13}$	$7,5 \times 10^{-6}$	$8,4 \times 10^{13}$
520	$3,1 \times 10^{-6}$	$4 \times 10^{13}$	$9 \times 10^{-6}$	$1,3 \times 10^{14}$
620	$1,0 \times 10^{-3}$	$4,6 \times 10^{13}$	$3 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{14}$
725	$1 \times 10^{-1}$	$4 \times 10^{15}$	$3,5 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{16}$
825	10	$4 \times 10^{17}$	3	$1,2 \times 10^{18}$
930	57	$7 \times 10^{18}$	17	$2,4 \times 10^{19}$

$\Delta E$ , величины  $\mu^*$  и  $p$ , принимая  $m^*$  равной  $m$  и  $10m$ , с учетом найденных выше размеров областей полисопряжения.

Рассмотрим более подробно выражение для  $\mu$ . Из (10) и (11) следует:

$$\mu = \frac{3}{4} \frac{e}{m^*} \frac{L}{v_T} \quad (12)$$

Сравнивая это выражение с выражением для подвижности в областях полисопряжения

$$\mu_c = \frac{e}{m^*} \frac{d}{v_T} = \frac{e}{m^*} \tau \quad (13)$$

где  $d$  — длина свободного пробега носителя, можно заключить, что  $\sigma$  прямо определяется проводимостью областей полисопряжения из (12), (13) и (8)

$$\sigma = \mu_c p \frac{3}{4} \frac{L}{d} \exp(-\Delta E/kT) = \frac{3}{4} \frac{L}{d} \sigma_c \exp(-\Delta E/kT) \quad (14)$$

Таким образом мы получили, что проводимость в постоянном поле в подобных системах явно определяется проводимостью областей полисопряженных связей ( $\sigma_c$ ) и промежуточными менее структурированными прослойками ( $\Delta E$ ).

В экспериментальной части было показано, что для образцов РТМ полиэтилена выполняется соотношение

$$\sigma_0 \approx \sigma_f = \sigma_c \quad (15)$$

Отсюда  $\frac{3}{4} \frac{L}{d} \approx 1$  и длина свободного пробега  $d$  приблизительно равна линейным размерам областей полисопряжения  $L$  и (14) для образцов РТМ полиэтилена имеет вид:

$$\sigma \approx \sigma_c \exp(-\Delta E/kT)$$

В общем случае в зависимости от значения отношения  $\frac{L}{d} \sigma_0$  может быть больше или меньше  $\sigma_c$ , а из измерений в постоянном и переменном поле можно оценить величину этого отношения.

Области полисопряжения связей характеризуются высокой подвижностью ( $\sim 17\text{--}115 \text{ см}^2/\text{V сек.}$ ) и проводимостью ( $\sim 10^{-4}\text{--}10^{-2} \text{ см}^{-1}$ ), однако эффективная подвижность  $\mu^*$  и проводимость образцов РТМ полиэтилена  $\sigma_{20}$  имеют значительно меньшие значения из-за наличия потенциальных барьеров.

Данное рассмотрение является упрощенным, так как учитываются носители только одного знака. Между тем отмеченное в работе<sup>7</sup> увеличение положительной термо-Э. д. с. в присутствии кислорода можно объяснить, если принять, что наряду с дырочной имеется и электронная составляющая проводимости.

## VII. ПРИРОДА ПАРАМАГНЕТИЗМА

Определенные представления о природе парамагнетизма продуктов РТМ полиэтилена были получены на основании изучения обратимого кислородного эффекта и из сопоставления парамагнитных и электрических свойств на одних и тех же образцах. Как было показано выше, в продуктах, приготовленных при температурах ниже 500°, обратимый кислородный эффект заключается в создании локальных полей и в усилении обменного взаимодействия между областями делокализации п. м. ц. Последнее указывает на перекрывание электронных орбит между молекулой кислорода и парамагнитными центрами, которое не вызывает, однако, изменение концентрации п. м. ц. При переходе к продуктам, полученным при температурах выше 500°, области делокализации возрастают за счет разделяющих прослоек настолько, что создаются стерические условия для более глубокого перекрывания орбит. В этих продуктах концентрация п. м. ц. изменяется при введении кислорода. Было проведено сопоставление обратимого кислородного эффекта на продуктах РТМ полиэтилена, предокисленных и непредокисленных перед вакуумным пиролизом. Такое сопоставление существенно для выяснения роли кислорода, входящего в структуру продуктов пиролиза.

Если облученные образцы были предокислены, то в продуктах, приготовленных при температурах от 550 до 750°, концентрация неспаренных спинов обратимо убывает при введении кислорода. Определения, приведенные на ряде продуктов, различающихся продолжительностью термической обработки при  $\sim 700^\circ$ , показали, что адсорбция, отвечающая теплоте 2 ккал/моль, имеет физический характер. Было установлено, что в предокисленных среднетемпературных продуктах адсорбция 1 молекулы кислорода приводит к исчезновению 2 неспаренных спинов. Такое соотношение позволяет заключить, что в продуктах РТМ полиэтилена парамагнетизм обусловлен наличием в системе именно изолированных парамагнитных центров, а не вызван слабым взаимодействием сильно сопряженных систем<sup>28</sup>. Из полученного соотношения вытекает также, что физическая адсорбция кислорода на предокисленных продуктах состоит в обратимом спаривании двух неспаренных электронов, принадлежащих образцу, с двумя неспаренными электронами одной молекулы кислорода, однако без разрыва связей  $O=O$ .

Если при получении продуктов стадия предокисления была исключена, то в среднетемпературных продуктах концентрация п. м. ц. не убывает, а обратимо возрастает при введении кислорода. Аналогичный эффект наблюдается на многих органических соединениях, обладающих

развитой системой полисопряжения. Все исследователи связывают его с формированием поверхностных комплексов с переносом заряда донорно-акцепторного типа<sup>13</sup>. Сопоставление между количеством адсорбированных молекул кислорода и числом возникающих п. м. ц. было проведено на продуктах РТМ, полученных при 700°. Адсорбция и здесь имеет физический характер, так как возрастает при снижении температуры, отвечая теплоте 2,5 ккал/моль. Установлено, что 1 адсорбированная молекула кислорода приводит к появлению 1 парамагнитного центра. Из проведенного сопоставления влияния кислорода на концентрацию п. м. ц. в пред- и непредокисленных продуктах РТМ полиэтилена можно сделать вывод, что входящие в структуру кислородсодержащие группы препятствуют формированию комплекса с переносом заряда. Это можно объяснить их эффективной конкуренцией с молекулярным кислородом в «стягивании» на себя электронного облака. Обнаружено, что в продуктах, полученных при температурах выше 750°, адсорбция 1 молекулы кислорода также приводит к рождению 1 парамагнитного центра, даже если продукты были предокислены перед пиролизом. По-видимому, такой эффект связан с достаточно полным удалением кислородсодержащих групп из структуры продуктов при их высокотемпературном пиролизе.

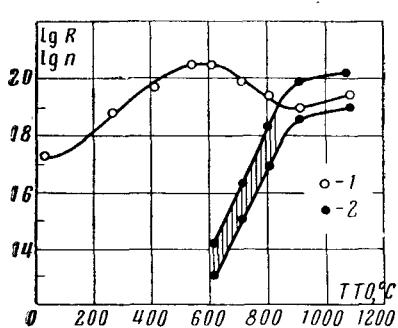


Рис. 14. Зависимость от ТТО концентрации п. м. ц. (1) и заряженных носителей (2)

На рис. 14 показана в зависимости от ТТО концентрация п. м. ц. в откаченных образцах РТМ полиэтилена и

концентрация носителей тока, рассчитанная в предположении, что эффективная масса носителей  $m^*$  отвечает  $m$  и  $10m$  (нижняя и верхняя границы заштрихованной области).

Видно, что в продуктах, полученных при температурах ниже 800°, концентрация п. м. ц. на несколько порядков превышает концентрацию носителей тока, кроме того, они имеют различную зависимость от ТТО.

Из приведенного сопоставления следует, что в этих продуктах, включая и только облученные образцы, парамагнитные центры нельзя прямо отождествить с заряженными носителями. По-видимому, они обусловлены дефектами структуры. Как было показано выше, анализ спектра ЭПР приводит к выводу, что связанные с дефектами структуры неспаренные электроны делокализированы в отдельных областях полисопряжения. Из рис. 14 видно, что при температурах выше 600° концентрация дефектов убывает, а концентрация заряженных носителей резко возрастает с ростом ТТО. Видно также, что в продуктах, полученных при  $\text{ТTO} > 800^\circ$ , концентрация п. м. ц. начинает вновь расти при повышении ТТО, подобно тому, как растет концентрация носителей тока. В отличие от низкотемпературных продуктов в свежеприготовленных высокотемпературных продуктах концентрация п. м. ц. возрастает при повышении температуры измерения. На основании приведенных данных был сделан вывод, что в последнем случае за сигнал ЭПР, по-видимому, ответственны именно носители тока. Образование поверхностных окислов на этих продуктах приводит к независимости концентраций п. м. ц. от температуры измерения. Из характеристик спектров ЭПР — ширины линий (рис. 8) и значения  $g$ -фактора, равного 2,0027 для продуктов, получен-

ных при  $930^\circ$ , — по формуле<sup>29</sup>  $T_1 = \left( \frac{3 \cdot 10^{-8}}{\Delta H_{\max}} \right) = \frac{1}{30} \cdot \frac{\tau}{(g - g_{\text{своб. сп}})^2}$  было оценено время релаксации носителей  $\tau_R$ <sup>30</sup>. Как и в случае электрических измерений, при получении численных значений подвижности (формула 13) эффективная масса принималась равной 1  $m$  и 10  $m$ .

Таким образом, имелась возможность независимой оценки различными методами подвижности и концентрации носителей, значения которых приведены в табл. 5.

ТАБЛИЦА 5

ТТО	$P, \text{ см}^{-3}, \text{ с}^{-1}$ $\mu^*, \text{ см}^2/\text{V}\cdot\text{сек}$	Электрические измерения		ЭПР	
		$m^* = 10 m$	$m^* = m$	$m^* = 10 m$	$m^* = m$
930	$\mu^*$	17	115	13	130
	$P$	$2,4 \times 10^{19}$	$3,5 \times 10^{18}$		$7 \times 10^{18}$
1100	$\mu^*$	17	115	13	130
	$P$	$3,6 \times 10^{19}$	$5,2 \times 10^{18}$		$1,5 \times 10^{19}$

Как видно, имеется хорошее соответствие между найденными значениями. Измеренная проводимость образца, полученного при ТТО =  $930^\circ$ , равна  $56 \text{ om}^{-1} \text{ см}^{-1}$ . Если плотность продуктов принять равной  $1,5 \text{ г}/\text{см}^3$ , то при концентрации носителей тока, определенной методом ЭПР, равной  $7 \cdot 10^{18} 1/\text{г}$ , подвижность равна  $50 \text{ см}^2/\text{V}$  сек., что соответствует  $m^* \approx 4 m$ .

Изложенные данные показывают, что применение метода ЭПР к изучению полимерных веществ, обладающих полупроводниковыми свойствами, позволяет исследовать не только структурные характеристики, но и выявить некоторые особенности механизма электропроводности подобных материалов.

Подведя итоги, следует сказать, что радиационно-термическое модифицирование линейных полимеров, которое исследовалось нами на примере полиэтилена, дает возможность получать органические полупроводники с широковарьируемыми свойствами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Теренин, Усп. химии, **24**, 121 (1955).
2. Organic Semiconductors. Proceedings of an Inter-Industry Conference, N. Y., 1962; Перев. изд. «Мир», М., 1965.
3. Л. С. Стильбанс, Л. Д. Розенштейн и др., Органические полупроводники, Изд. АН СССР, М., 1963.
4. F. Winslow, W. Baker, W. Jager, J. Am. Chem. Soc., **77**, 4751 (1955).
5. А. В. Топчиев, М. А. Гайдерих, В. А. Каргин и др., ДАН, **128**, 312 (1959).
6. Н. А. Бах, В. Д. Битюков, А. В. Ванников, А. Д. Гришина, ДАН, **144**, 135 (1962).
7. А. В. Ванников, Н. А. Бах, Электрохимия, **1**, № 5 (1965).
8. А. В. Ванников, В. Д. Битюков, Н. А. Бах, Сб. Химические свойства и модификация полимеров, М., 1964, стр. 41, Изд. «Наука».
9. L. Boguslavsky, A. Vannikov, Electrochem. Soc., **111**, 755 (1964).
10. А. В. Ванников, Г. Н. Демидова, Л. Д. Розенштейн, Н. А. Бах, ДАН, **160**, 635 (1965).
11. А. Г. Корицкий, Ю. Н. Молин, В. Н. Шамшев, Н. Я. Бубен, В. В. Водский, Высокомолек. соед., **1**, 118а (1959).
12. S. S. Ohnishi, S. I. Sugimoto, I. Nitta, J. Polymer Sci., р. A, **1**, 605 (1963).

13. А. Д. Гришина, Н. А. Бах, Высокомол. соед., 7, 1692 (1965).
14. А. Д. Гришина, В. А. Ларин, Н. А. Бах, Труды симпозиума по радиационной химии полимеров, М., 1964.
15. А. Д. Гришина, Н. А. Бах, Труды Всесоюзного совещания по изучению твердого тела методами магнитного резонанса, Красноярск, 1964.
16. А. Д. Гришина, Н. А. Бах, Ж. структ. химии, 6, 194 (1965).
17. P. W. Anderson, R. R. Weiss, Rev. Modern. Phys., 25, 269 (1953).
18. Н. Н. Тихомирова, В. В. Воеводский, Оптика и спектроск., 7, 829 (1959).
19. З. А. Маркова, Б. Г. Ершов, Н. А. Бах, Высокомол. соед., 6, 131 (1964).
20. А. Д. Гришина, Н. А. Бах, Ж. структ. химии, 6, 204 (1965).
21. А. В. Ванников, Н. А. Бах, ДАН, 152, 905 (1963).
22. Н. А. Бах, А. В. Ванников, А. Д. Гришина, З. А. Маркова, С. В. Нижний, Труды симпозиума по радиационной химии полимеров, М., 1964.
23. C. Gagge, Rad. Res. Suppl., 2, 340 (1960).
24. Р. М. Войтенко, Э. М. Раскина, ДАН, 136, 1137 (1961).
25. С. Коорпс, Phys. Rev., 83, 121 (1951).
26. Р. Miles, W. Westphal, A. von Hippel, Mod. Phys., 29, 279 (1957).
27. R. Petritz, Phys. Rev., 104, 1508 (1956).
28. Л. А. Блюменфельд, В. В. Воеводский, А. Г. Семенов, Применение электронного парамагнитного резонанса в химии, Новосибирск, 1962, стр. 218.
29. I. R. Elliott, Phys. Rev., 96, 266 (1954).
30. А. Д. Гришина, А. В. Ванников, ДАН, 156, 647 (1964).

Институт электрохимии  
АН СССР